



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

Stanford University Libraries

3 6105 001 181 416



The Branner Geological Library



LELAND • STANFORD JUNIOR • UNIVERSITY





The Branner Geological Library



LELAND • STANFORD JUNIOR • UNIVERSITY



The Branner Geological Library



LELAND • STANFORD JUNIOR • UNIVERSITY



C



*J.C. Branner*

# **ZEITSCHRIFT**

FÜR

# **KRYSTALLOGRAPHIE**

UND

# **MINERALOGIE**

UNTER MITWIRKUNG

ZAHGREICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES

HERAUSGEGEBEN

VON

**P. GROTH.**

---

**ACHTUNDREISSIGSTER BAND.**

**MIT 9 LITHOGRAPHIRTEN TAFELN UND 286 FIGUREN IM TEXT.**

*STAND: 1904. 1905. 1906.*

---

**LEIPZIG**

**VERLAG VON WILHELM ENGELMANN**

**1904.**

**214712**

YSA88U :BOMAT2



## Inhaltsverzeichniss des achtunddreissigsten Bandes.

Heft I und II. (Geschlossen am 6. April 1903.)		Seite
I.	<i>G. Wulff</i> , Untersuchungen über die Genauigkeitsgrenzen der Gesetze der geometrischen Krystallographie. Mit 3 Textfiguren . . . . .	1
II.	<i>W. Nicol</i> und <i>V. Goldschmidt</i> , über Sperrylith. Hierzu Tafel I . . .	58
III.	<i>C. Viola</i> , Beitrag zur Zwillingsbildung. Mit 9 Textfiguren . . . . .	67
IV.	<i>W. E. Ford</i> , über die chemische Zusammensetzung des Axinit. Mit 3 Textfiguren . . . . .	82
V.	<i>F. M. Jaeger</i> , krystallographische Bestimmungen an einigen synthetisch dargestellten Verbindungen. Mit 15 Textfiguren . . . . .	89
VI.	<i>C. Leiss</i> , über eine neue Camera zur stereoskopischen Abbildung mikroskopischer und makroskopischer Objekte. Mit 3 Textfiguren und Tafel II . . . . .	99
VII.	<i>J. C. Blake</i> , Untersuchung und Vergleichung einiger isomorpher Tripel-Thiocyanate. Mit 4 Textfiguren . . . . .	103
VIII.	<i>B. Gossner</i> , Untersuchung polymorpher Körper. Mit 8 Textfiguren .	110
IX.	Auszüge.	
1.	<i>J. H. van 't Hoff</i> , Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagere. XXI—XXIX. Mit 3 Textfiguren . . . . .	169
2.	<i>S. L. Penfield</i> , Lösung von krystallographischen Aufgaben mittels graphischer Methoden, auf Grund sphärischer und ebener Trigonometrie. Mit 15 Textfiguren . . . . .	177
3.	<i>H. Baumhauer</i> , über den Seligmannit, ein neues dem Bournonit homöomorphes Mineral aus dem Dolomit des Binnenthales . .	188
4.	<i>W. Meyerhoffer</i> , über reciproke Salzpaare III; Schmelzpunkte reciproker Salzpaare; Aufschliessen und Synthese von Mineralien durch doppelte Umsetzung . . . . .	191
5.	<i>Fr. Bidlingmaier</i> , geometrischer Beitrag zur Piezoelektricität der Krystalle . . . . .	192
6.	<i>E. Weinschenk</i> , die Kieslagerstätte im Silberberg bei Bodenmais. Ein Beitrag zur Entstehungsgeschichte der »Falbänder«	194
7.	<i>E. Kalkowsky</i> , die Verkieselung der Gesteine in der nördlichen Kalahari . . . . .	197
8.	<i>C. Ochsenius</i> , einige neue Vorkommen in der Kaliregion des oberen Zechsteines von Norddeutschland . . . . .	197

	Seite
9. <i>L. Jackewsky</i> , die J. P. Alibert'sche Graphititlagerstätte nächst dem Botogolsky-goletz . . . . .	197
10. <i>E. Esch</i> , der Vulkan Etinde in Kamerun und seine Gesteine . . . . .	199
11. <i>W. Salomon</i> , über neue geologische Aufnahmen in der östlichen Hälfte der Adamellogruppe . . . . .	199
12. <i>J. B. Wiesbaur</i> , Theralith im Duppauer Gebirge . . . . .	199
13. <i>C. Schmidt</i> , Wulfenit aus der Mine Collioux bei St. Luc im Val d'Anniviers (Wallis) . . . . .	200
14. <i>K. Weiss</i> , Der Staurolith in den Alpen . . . . .	200
15. <i>C. Schmidt</i> , Untersuchung einiger Gesteinssuiten, gesammelt in Celebes von P. und F. Sarasin . . . . .	201
16. <i>J. Morozewicz</i> , der Magnetberg (Gora Magnitnaja) und seine Umgebung . . . . .	201
17. <i>V. Hansel</i> , über einige Eruptivgesteine von der Inselgruppe der neuen Hebriden . . . . .	204
18. <i>C. Klein</i> , über den Brushit von der Insel Mona (zwischen Haiti und Portorico) . . . . .	205
19. <i>H. Bücking</i> , grosse Carnallitkrystalle von Beienrode . . . . .	206

## Heft III. (Geschlossen am 8. Mai 1903.)

X. <i>A. J. Moses</i> und <i>A. F. Rogers</i> , Formeln und graphische Methoden zur Bestimmung von Krystallen auf Grund von Coordinatenwinkeln und Miller'schen Indices. Mit 13 Textfiguren. . . . .	209
XI. <i>C. Lippitsch</i> , Stereometrie der einfachen isoaxialen Formen des regulären Krystallsystems. Hierzu Tafel III. . . . .	227
XII. <i>G. Melzer</i> , über den Aragonit von Úrvölgy (Herregrund). Hierzu Tafel IV und 15 Textfiguren . . . . .	249
XIII. <i>P. von Susschinsky</i> , Untersuchung einiger künstlich dargestellten Verbindungen. Hierzu Tafel V und eine Textfigur . . . . .	264
XIV. <i>V. Goldschmidt</i> , über Aetzfiguren, deren Entstehung und Eigenart. Mit 10 Textfiguren . . . . .	273
XV. <i>F. M. Jaeger</i> , Beiträge zur krystallographischen Charakteristik der stellungs-isomeren nitrirten und halogenirten Benzoësäurederivate. Mit 21 Textfiguren . . . . .	279
XVI. <i>Auszüge</i> :	
1. <i>J. Königsberger</i> , zur optischen Bestimmung der Erze . . . . .	302
2. <i>P. Krusch</i> , über einige Tellurgoldsilberverbindungen von den westaustralischen Goldgängen . . . . .	302
<i>Ders.</i> , Die Tellurerze Westaustraliens . . . . .	302
3. <i>J. Söllner</i> , geognostische Beschreibung der schwarzen Berge in der südlichen Rhön . . . . .	303
4. <i>Fr. Katzer</i> , über die Zusammensetzung einer Goldseife in Bosnien . . . . .	304
5. <i>W. Bodenbender</i> , Bleiglanz-, Vanadin- und Molybdänerzgang in der Provinz S. Luis, Argentinien, Südamerika. . . . .	305
6. <i>Ders.</i> , Glimmer aus Argentinien . . . . .	305
7. <i>A. Hofmann</i> , Antimonitgänge von Příčov in Böhmen . . . . .	306
8. <i>Semper</i> , Beiträge zur Kenntniss der Goldlagerstätten des Siebenbürgischen Erzgebirges . . . . .	306

	Seite
9. <i>P. Krusch</i> , die Klassifikation der Erzlagerstätten von Kupferberg in Schlesien. . . . .	312
10. <i>K. E. Weiss</i> , Notizen über Mineralvorkommen im westlichen Anatolien . . . . .	312
11. <i>B. Lotti</i> , die geschichteten Erzlagerstätten und das Erzlager vom Cap Garonne in Frankreich . . . . .	314
12. <i>R. Beck</i> und <i>W. von Fircks</i> , die Kupfererzlagerstätten von Rebelj und Wis in Serbien . . . . .	314
13. <i>G. Berg</i> , Beiträge zur Kenntniss der contactmetamorphen Lagerstätte von Balia Maden . . . . .	315
14. <i>C. Ochsensius</i> , Krystalloide von gediegenem Kupfer, aus Kupferkies auf Holz in Salzwasser hervorgegangen . . . . .	315
15. <i>F. Rinne</i> , kupferreiche Sande im Malaguitgebiete bei Paracale, Luzon	315
16. <i>O. Sussmann</i> , zur Kenntniss einiger Blei- und Zinkervorkommen der alpinen Trias bei Dellach im Oberdrauthal (Kärnten) . . .	316
17. <i>K. A. Redlich</i> , die Kiesbergbaue der Flatschach und des Feistritzgrabens bei Knittelfeld . . . . .	316
18. <i>M. Söhle</i> , geologischer Bericht über das Eisensteinvorkommen am Lichtensteiner Berg bei Kraubat in Obersteiermark . . .	317
19. <i>G. Becker</i> , zur Kenntniss der sesquioxyd- und titanhaltigen Augite	317
20. <i>F. Berwerth</i> , der Meteorstein von Zavid . . . . .	320

## Heft IV und V. (Geschlossen am 21. Juni 1903.)

XVII. <i>E. von Fedorow</i> , allgemeinste Krystallisationsgesetze und die darauf fussende eindeutige Aufstellung der Krystalle. Hierzu Tafel VI und VII und 82 Textfiguren . . . . .	321
XVIII. <i>A. F. Rogers</i> , ein neuer Transporteur zur Bestimmung der Indices der Krystallflächen. Hierzu Tafel VIII und eine Textfigur. . . . .	491
XIX. <i>Kürzere Originalmittheilungen und Notizen.</i>	
1. <i>K. Zimányi</i> , Notiz über die regelmässige Verwachsung des Bleiglanzes mit dem Fahlerz vom Botes-Berge . . . . .	495
2. <i>A. Sachs</i> , die Krystallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System. . . . .	495
3. <i>Ders.</i> , über die Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach krystallographischen Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle. . . .	496
4. <i>V. Goldschmidt</i> , Pyrit von Porkura, Kis-Almas, Csetras . . . .	498
5. <i>B. Gossner</i> , Dimorphie der Tellursäure. Mit einer Textfigur . .	499
6. <i>Ders.</i> , über zwei neue Doppelhalogenide. Mit 2 Textfiguren . .	501
7. <i>Ders.</i> , Krystallform des Pentabromäthan. Mit einer Textfigur. .	504
8. <i>H. Hilton</i> , Notiz über den Satz von Viola. Mit einer Textfigur. .	504
9. <i>E. Billows</i> , über die optischen Eigenschaften des Acenaphten $C_{10}H_6(H_2C.CH_2)$ und des Acenaphtylen $C_{10}H_6(HC.CH)$ und über die Krystallform einer dem Hypnal analogen organischen Substanz $C_{15}H_{19}N_2Cl_3O_3$ . . . . .	505
10. <i>A. J. Moses</i> und <i>A. F. Rogers</i> , Nachtrag zu dem Aufsätze »Formeln und graphische Methoden zur Bestimmung von Krystallen usw.«	506
11. <i>F. Haag</i> , Notiz zu dem Aufsätze von C. Lippitsch, Stereometrie der einfachen isoaxialen Formen des regulären Systems . . . .	507

XX. *Auszüge.*

1. *E. Döll*, Kämmererit nach Strahlstein, Gymnit nach Talk, Serpentin nach Talk und Talk nach Kämmererit; vier neue Pseudomorphosen . . . . . 508
2. *R. Canaval*, Bemerkungen über das Kiesvorkommen von Lading . . . . . 508
3. *Ders.*, Das Ersvorkommen am Culmberg bei St. Veit an der Glan . . . . . 509
4. *K. Futterer*, Beobachtungen am Eise des Feldberges im Schwarzwalde im Winter 1901 . . . . . 509  
*Ders.*, über die Structur der Eiszapfen . . . . . 510
5. *F. Haag*, Hexakisoktaëder von kleinster Oberfläche bei gegebenem Inhalte. . . . . 512
6. *V. von Lang*, krystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen. . . . . 512
7. *A. Pelikan* und *Zemlitschka*, Krystallform des Chinolinsäuremethylbetaïn . . . . . 513
8. *A. Bartalini*, über die Alaune des Rhodiums. . . . . 513
9. *K. A. Hofmann* und *W. Heidepriem*, eine Bröggeritanalyse . . . . . 513
10. *K. A. Hofmann* und *W. Prandl*, über die Zirkonerde im Euxenit von Brevig . . . . . 514
11. *G. La Valle*, Krystallform des  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha,\beta'$ -Lutidin . . . . . 514
12. *Ders.*, Krystallform des Dioyantrimethylentetracarbonsäureesters . . . . . 514
13. *A. Fock*, krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen . . . . . 515
14. *T. Guthrie* und *W. Bruhns*, krystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen . . . . . 516
15. *R. Behrend*, *F. C. Meyer* und *Y. Buchholz*, zur Kenntniss des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters. . . . . 518
16. *E. A. Wülfing*, Krystallformen der Hämatinsäure und ihrer Salze . . . . . 519
17. *B. Gossner*, krystallographische Untersuchung der Fluorwasserstoffverbindungen einiger sulfonsaurer Salze. Mit 3 Textfiguren . . . . . 520
18. *B. Gossner* und *H. Steinmetz*, krystallographische Untersuchung der Platinatate von Tropidin- und Isotropidin-Chlormethylat. Mit 6 Textfiguren. . . . . 522
19. *J. H. van't Hoff*, die Bildung des natürlichen Anhydrit und die Rolle, welche die Zeit bei chemischen Umsetzungen spielt . . . . . 525
20. *W. F. Hillebrand*, die Zusammensetzung des Yttrialiths, mit einer Kritik der dem Thalénit zugeschriebenen Formel . . . . . 526
21. *O. A. Derby*, über das Vorkommen von Monazit im Eisenerz und im Graphit. . . . . 527
22. *G. C. Hoffmann*, über das Vorkommen von Chrompicotit in Canada . . . . . 528

## Heft VI. (Geschlossen am 28. Juli 1903.)

- XXI. *G. A. Koenig*, über die künstliche Darstellung von Krystallen des Mohawkits, des Domeykits, des Argentodomeykits, des Stibiodomeykits, des Keweenawits und anderer Arsenide. Mit 6 Textfiguren . . . . . 529  
 Krystallographische Untersuchung von *F. E. Wright*. Mit 13 Textfiguren . . . . . 544
- XXII. *F. M. Jaeger*, über molekulare und krystallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen. Hierzu Taf. IX u. 16 Textfiguren . . . . . 555
- XXIII. *A. E. H. Tutton*, das normale schwefelsaure Ammonium und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe. Mit 2 Textfiguren . . . . . 602



	Seite
XXIV. <i>H. Baumhauer</i> , Untersuchungen über die Entwicklung der Krystallflächen im Zonenverbande. Mit 3 Textfiguren . . . . .	628
XXV. <i>V. Goldschmidt</i> , zur Mechanik des Lösungsprocesses. Mit 27 Textfiguren . . . . .	656
XXVI. <i>Auszüge:</i>	
1. <i>F. W. Clarke</i> u. <i>G. Steiger</i> , die Einwirkung von Chlorammonium auf gewisse Silicate . . . . .	674
2. <i>H. W. Turner</i> , Notizen über ungewöhnliche Mineralien aus den Pacific-Staaten . . . . .	679
3. <i>T. L. Watson</i> , Vorkommen von Uranophan in Georgia . . . . .	680
4. <i>J. M. Davison</i> , innere Structur des Cliftonits . . . . .	681
5. <i>W. E. Hidden</i> , Korund-Zwillinge . . . . .	681
6. <i>H. B. Cornwall</i> , Vorkommen von Greenockit auf Calcit von Joplin, Missouri . . . . .	681
7. <i>G. Steiger</i> , vorläufige Notiz über Silber-Chabasit und Silber-Analcim . . . . .	681
8. <i>B. K. Emerson</i> , Notiz über Korund und graphithaltigen Hessonit von Barkhamsted, Connecticut . . . . .	682
9. <i>N. N. Evans</i> , Notiz über ein neues Vorkommen von gediegen Arsen . . . . .	682
10. <i>G. A. Koenig</i> , über die neuen Species Melanochalzit und Keweenawit, mit Bemerkungen über einige andere bereits bekannte Species . . . . .	683
11. <i>E. H. Barbour</i> und <i>C. A. Fisher</i> , eine neue Form von krystallisiertem »Calcit-Sandstein« . . . . .	684
12. <i>J. E. Gilpin</i> , Krystallform einiger organischer Verbindungen . . . . .	685
13. <i>P. C. Condit</i> , Krystallform einiger organischer Substanzen . . . . .	686
14. <i>V. Lenher</i> , Einwirkung von Selensäure auf Gold . . . . .	686
15. <i>Derselbe</i> , über die natürlich vorkommenden Telluride des Goldes . . . . .	686
16. <i>T. L. Watson</i> , über das Vorkommen von Aplit, von Pegmatit und von Turmalinknollen im Stone Mountain Granit von Georgia . . . . .	686
17. <i>J. E. Spurr</i> , der Ursprung der Lake Superior-Eisenerze . . . . .	687
18. <i>C. H. Smyth jr.</i> , Turmalincontactzonen an der Alexandria-Bay, N. Y. . . . .	687
19. <i>J. F. Kemp</i> , die Kupfererzlager von Ducktown, Tennessee . . . . .	687
20. <i>J. C. Branner</i> , die Zink- und Bleierzlagerstätten von North-Arkansas . . . . .	688
21. <i>J. D. Irving</i> , Wolframit in den Black-Hills, Süd-Dakota . . . . .	688
22. <i>G. F. Kunz</i> , Turmalin im Quarz von Butte, Mont. . . . .	689
23. <i>W. C. Blasdale</i> , Beiträge zur Mineralogie Californiens . . . . .	689
24. <i>A. S. Eakle</i> , Colemanit vom südlichen Californien . . . . .	691
25. <i>A. F. Rogers</i> , mineralogische Notizen Nr. 3 . . . . .	692
26. <i>Derselbe</i> , Krystallographie des Calcits der Trapp-Region von New Jersey . . . . .	693
27. <i>A. R. Crook</i> , die Mineralogie des Chicago-Gebietes . . . . .	695
28. <i>C. C. O'Harra</i> , der Mineralreichthum der Black Hills . . . . .	695
29. <i>F. W. Clarke</i> und <i>G. Steiger</i> , die Einwirkung von Chlorammonium auf Silicate . . . . .	695
30. <i>F. L. Ransome</i> , die Erzlagerstätten der Rico Mountains, Colorado . . . . .	697
31. <i>W. H. Weed</i> , Geologie und Erzlagerstätten des Elkhorn Grubendistrictes, Jefferson Co., Montana . . . . .	698
32. <i>J. E. Spurr</i> , die Erzlagerstätten von Monte Cristo, Washington . . . . .	698
33. <i>W. H. Hobbs</i> , die alte Scheelitgrube bei Trumbull, Conn. . . . .	698
34. <i>O. C. Farrington</i> , Meteoritenstudien I. . . . .	699

	Seite
35. <i>G. P. Merrill</i> , ein neuer Meteorit von Admire, Lyon Co., Kansas	699
36. <i>W. Tassin</i> , Meteorit von Casas Grandes . . . . .	699
37. <i>J. F. Kemp</i> , geologische Verhältnisse und Verbreitung des Platins und der begleitenden Metalle . . . . .	699
38. <i>F. E. Wright</i> , ein neuer Combinationskeil zum Gebrauch am petro- graphischen Mikroskop . . . . .	701
<i>Autorenregister</i> . . . . .	702
<i>Sachregister</i> . . . . .	706
<i>Berichtigungen und Zusätze</i> . . . . .	716
<i>Mittheilung der Redaktion</i> . . . . .	717



# I. Untersuchungen über die Genauigkeitsgrenzen der Gesetze der geometrischen Krystallographie.

Von

G. Wulff in Warschau.

(Mit 3 Textfiguren.)

## Zweck und Inhalt der vorliegenden Abhandlung.

Die Untersuchung der Gültigkeitsgrenzen der empirisch begründeten Gesetze ist von hervorragender Wichtigkeit für jede exacte Wissenschaft.

Die Frage: »Mit welcher Genauigkeit werden die geometrischen Gesetze der Krystallographie an verschiedenen Individuen des Krystallreiches von der Natur befriedigt?« muss daher als eine der Hauptfragen dieser Wissenschaft aufgefasst werden.

Der Krystall stellt ein Polyëder dar, dessen sämtliche Flächen mit einander durch die bekannten krystallographischen Gesetze verbunden sind, und es ist durchaus unberechtigt, für die Bestimmung der Constanten eines Krystalles willkürlich nur einige Flächen desselben herauszugreifen, wie wichtig sie für den Krystall auch sein mögen. Es wäre eine solche Wahl nur in dem Falle berechtigt, wenn der Krystall ganz ideal ausgebildet wäre, d. h. wenn die Fehler der Ausbildung gegen die Fehler der Messung und der Rechnung verschwänden. Da dies keineswegs der Fall ist, so muss bei der Bestimmung der Krystallconstanten jede Fläche berücksichtigt und je nach ihrem Gewichte der Rechnung unterworfen werden. Mit anderen Worten, es soll folgende Grundaufgabe ihre Lösung finden:

Es sei angenommen, dass die Grundgesetze der Krystallographie ganz streng zu erfüllen sind und nur durch zufällige Ausbildungsfehler gestört sein können; man soll unter dieser Voraussetzung, bei Berücksichtigung aller Flächen eines Krystalles, je nach den Gewichten derselben, 1) die wahrscheinlichsten Grössen der den Krystall bestimmenden Constanten und

2) die Genauigkeit, mit welcher der ganze Krystallflächencomplex sich selbst bestimmt, berechnen.

Eine solche Aufgabe zu lösen, ist aber der unmittelbare Zweck der Methode der kleinsten Quadrate, und ohne Anwendung dieser Methode auf die Krystallberechnung ist die strenge Lösung der obigen Aufgabe so gut wie unmöglich.

Die Lösung dieser Aufgabe giebt zugleich eine strenge Prüfung der Genauigkeit, mit welcher die Natur die Gesetze der Krystallographie verwirklicht, was die Ausarbeitung der Methode der kleinsten Quadrate für die Krystallberechnung noch mehr befördert.

Man könnte vielleicht fragen, ob die aufgestellte Aufgabe etwas Neues enthält. Die beinahe hundertjährige Erfahrung hat uns wohl die Grenze angewiesen, jenseits welcher die Genauigkeit der Krystallmessung nicht getrieben werden kann: es ist schon die Zeit vorüber, in welcher die Krystallwinkel bis auf Secunden gemessen und mit siebenstelligen Logarithmen berechnet wurden. Die modernen Goniometer erlauben meistens die Ablesungen höchstens bis auf eine halbe Minute zu machen. Diese Grenze wurde aber auf einem rein empirischen Wege gefunden und ist nicht auf eine zu diesem Zwecke speciell gerichtete Untersuchung gestützt. Dazu muss man hinzufügen, dass man bis jetzt nicht die Genauigkeit zu bestimmen weiss, mit welcher ein und derselbe Krystall sich selbst bestimmt, und die Tabellen, welche man berechnet, um die gemessenen Winkelgrössen mit den aus den Krystallconstanten berechneten zu vergleichen, sind in zweierlei Beziehungen unbefriedigend: 1) solche Tabellen sind nicht direct für die Berechnung der Grössen, welche die Genauigkeit der Krystallbildung charakterisiren, geeignet, und 2) sie sind aus vier (resp. fünf) willkürlich gewählten Flächen des Krystalls berechnet, und es ist durchaus möglich, dass eine oder mehrere von den gewählten Flächen gerade die grösste zufällige Ablenkung von der normalen Lage besitzen.

Ich glaube, diese Ueberlegungen mögen genügen um zu beweisen, dass wir bis jetzt keine Methode zur Ermittlung der Genauigkeit der Krystallausbildung besitzen, deren Strenge der Strenge und Allgemeinheit der Gesetze der Krystallographie entspräche.

Der nächste Zweck der vorliegenden Abhandlung besteht also erstens in der Ausarbeitung der Methode der kleinsten Quadrate für die Krystallberechnung und zweitens in der Anwendung dieser Methode auf die Frage über die Genauigkeit der Krystallausbildung.



## I. Die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Krystallberechnung.

1. Die Methode der kleinsten Quadrate wurde bis jetzt nur theilweise auf die Krystallberechnung angewandt. Die Ursache davon lag in der umständlichen Methode der Berechnung derjenigen Messungen, welche mit dem gewöhnlichen einkreisigen Goniometer ausgeführt werden konnten. Die beste Methode solcher partieller Ausgleichung der Messungen verdanken wir bis jetzt Hrn. J. Beckenkamp<sup>1)</sup>, doch kann Dessen Methode nicht als eine krystallographische angesehen werden, weil sie sich nur über die Ausgleichung eines Tetraëders erstreckt und weitere Flächen des Krystalls, welche mit dem Grundtetraëder durch rein krystallographische Gesetze verbunden sind, gar nicht berücksichtigt. Die Methode von J. Beckenkamp bleibt aber vollständig ausreichend und zweckmässig für die Berechnung der thermischen Deformation der Krystalle, für welche sie eigentlich zuerst vom Verfasser bestimmt worden war.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen Fälle, auf welche die Ausgleichungsmethode in der Krystallberechnung angewendet werden kann, und eine ausführliche Beschreibung derselben finden wir auch in dem Buche von A. Brezina<sup>2)</sup>. Aber ohne die Theodolithmethode, wenn die Krystallconstanten aus den Winkelmessungen berechnet werden sollen, stellt fast jeder einzelne Fall eine besondere Aufgabe dar, die ganz selbständig gelöst werden muss; dieser Umstand macht die Anwendung der Ausgleichung sehr schwierig, und die angewendete Mühe wird durch die erhaltenen Resultate nicht belohnt.

Nur die Theodolithmethode, welche jetzt die allgemeine Aufmerksamkeit mehr und mehr zu gewinnen scheint, ermöglicht die Anwendung der Ausgleichungsrechnung auf die Krystallographie im weitesten Maasse, wie ich jetzt zu zeigen beabsichtige.

Was die Darstellungsmethode anbetrifft, so zog ich die elementarmathematische vor, wo sie nicht zu weitläufigeren Abschweifungen über die Principien der Methode führen konnte, z. B. bei der Aufstellung der Beobachtungsgleichungen. Bei der Berechnung der Gewichte wurde dies aber schon unmöglich, weil der Versuch, die an der Hand liegende Differentialformel zu umgehen, eben zu solcher Abschweifung geführt hätte.

Ich bin möglichst darauf bedacht gewesen, die Praxis der Methode auszuarbeiten und sie eingehend zu erläutern, weil ich hierin das wichtigste

---

1) J. Beckenkamp, »Über die Ausdehnung monosymmetrischer und asymmetrischer Krystalle durch die Wärme«. Diese Zeitschr. 1884, 5, 436 und »Ausgleichungsmethoden der geometrischen Krystallographie«, ebenda 1893, 22, 376.

2) Methodik der Krystallbestimmung, Wien 1884, S. 223 f.

Mittel sehe, die Anwendung dieser an sich weitläufigen Methode zu erleichtern.

**2. Grössen, welche die Lage der Krystallflächen bei der Theodolithmethode bestimmen.** Jede Fläche wird durch die Messungen mit dem Theodolithgoniometer als ein Punkt (Flächenpol)  $p$  auf der Kugel gegeben, welcher durch zwei sphärische Coordinaten bestimmt wird: durch die Polardistanz  $\varphi$  und die Länge  $\lambda$ . Wir haben also als Resultat der Messungen  $q$  Punkte auf der Kugel,  $p_1, p_2, p_3, \dots p_q$ , mit den Coordinaten  $\varphi_1, \lambda_1; \varphi_2, \lambda_2; \varphi_3, \lambda_3; \dots \varphi_q, \lambda_q$ .

**3. Das Gesetz, welches die Punkte  $p_1, p_2, \dots p_q$  als Krystallflächenpole charakterisirt, und dessen mathematischer Ausdruck.** Falls die Punkte  $p_1, p_2, p_3, \dots p_q$  Krystallflächenpole sein sollen, müssen auf der Kugel drei solche Punkte (Axenpole)  $x, y, z$  existiren, und es kann das Verhältniss solcher drei Zahlen  $a : b : c$  (Axeneinheiten) berechnet werden, dass für jeden beliebigen Punkt  $p_i$  die Bedingung

$$\frac{a}{h_i} \cos(p_i, x) = \frac{b}{k_i} \cos(p_i, y) = \frac{c}{l_i} \cos(p_i, z) \quad (1)$$

erfüllt werden kann. Dabei sind  $h_i, k_i, l_i$  die Indices der Fläche  $p_i$ , d. h. drei ganze Zahlen, Null inbegriffen. Indem wir

$$\begin{aligned} a : b &= m, \\ \text{und} \quad c : b &= n \end{aligned} \quad (2)$$

setzen, nimmt die Formel (1) die Gestalt

$$\frac{m}{h_i} \cos(p_i, x) = \frac{1}{k_i} \cos(p_i, y) = \frac{n}{l_i} \cos(p_i, z) \quad (3)$$

an, in welcher sie weiterhin immer gebraucht werden wird.

**4. Allgemeine Formulirung der Aufgabe.** Schreiben wir den vier Flächen unseres Complexes,  $p_1, p_2, p_3$  und  $p_4$ , die ein Tetraëder bilden, die Symbole  $(h_1 k_1 l_1), (h_2 k_2 l_2), (h_3 k_3 l_3)$  und  $(h_4 k_4 l_4)$  zu. Für jede von diesen vier Flächen liefert die Formel (3) zwei unabhängige Gleichungen. Da  $\cos(p_i, x), \cos(p_i, y), \cos(p_i, z)$  durch die Coordinaten des Punktes  $p_i$ :  $\varphi_i, \lambda_i$  und der Axen:  $\varphi_x, \lambda_x; \varphi_y, \lambda_y; \varphi_z, \lambda_z$  ausgedrückt werden können, so enthalten diese zwei Gleichungen acht unbekannte Grössen,  $m$  und  $n$  inbegriffen. Wir haben also im Ganzen acht Gleichungen, deren Auflösungen nach  $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z; \lambda_x, \lambda_y, \lambda_z; m, n$  den Complex von Punkten  $p_1, p_2, p_3, \dots p_q$  vollständig als Krystallflächenpolcomplex bestimmt. Wenn wir ausser jenen vier Flächen noch weitere  $p_5, p_6, \dots p_q$  in Betracht ziehen und für sie analoge Gleichungen aufstellen, indem wir für jede Fläche die Indices nach irgend welcher Methode (z. B. aus der sphärischen Projection, aus dem Zonenverbannde) bestimmen, so können wir alle diese  $q$  Flächen

eines Krystalles vermittelt der Methode der kleinsten Quadrate für die Bestimmung des wahrscheinlichsten Betrags der acht obigen Grössen verwerthen, und somit ist die Aufgabe der Anwendung der Ausgleichungsrechnung auf die Krystalle im allgemeinsten Falle vollständig gelöst. Es handelt sich jetzt um die praktische Ausführung der betreffenden Rechnungen.

**5. Reduction der Gleichungen auf die lineare Form.** Der Ausdruck (3) des Gesetzes, welcher die Punkte als Flächenpole eines Krystalles bestimmt, liefert drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} m k_i \cos(p_i, x) - h_i \cos(p_i, y) &= 0, \\ n k_i \cos(p_i, x) - l_i \cos(p_i, y) &= 0, \\ m l_i \cos(p_i, x) - n h_i \cos(p_i, z) &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

von welchen zwei, wie oben gesagt, unabhängig von einander sind.

Durch die Coordinaten von  $x$ ,  $y$  und  $z$  ausgedrückt, werden die Cosinus folgendermassen geschrieben:

$$\begin{aligned} \cos(p_i, x) &= \cos \varphi_i \cos \varphi_x + \sin \varphi_i \sin \varphi_x \cos(\lambda_i - \lambda_x), \\ \cos(p_i, y) &= \cos \varphi_i \cos \varphi_y + \sin \varphi_i \sin \varphi_y \cos(\lambda_i - \lambda_y), \\ \cos(p_i, z) &= \cos \varphi_i \cos \varphi_z + \sin \varphi_i \sin \varphi_z \cos(\lambda_i - \lambda_z). \end{aligned} \quad (5)$$

Wir können die acht zu bestimmenden Grössen  $m$ ,  $n$ ,  $\varphi_x$ ,  $\varphi_y$ ,  $\varphi_z$ ,  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$  annähernd voraus bestimmt haben. Dafür ist es am besten, diese Grössen auf die gewöhnliche Weise zu berechnen<sup>1)</sup>. Die gesuchten Grössen  $m$ ,  $n$ ,  $\varphi_x$ ,  $\varphi_y$ ,  $\varphi_z$ ,  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$  werden sich von den so berechneten  $m'$ ,  $n'$ ,  $\varphi_x'$ ,  $\varphi_y'$ ,  $\varphi_z'$ ,  $\lambda_x'$ ,  $\lambda_y'$ ,  $\lambda_z'$  um kleine Beträge, um die diesen Grössen zu ertheilenden Correctionen  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$ ,  $\xi_4$ ,  $\xi_5$ ,  $d\lambda_x$ ,  $d\lambda_y$ ,  $d\lambda_z$ , unterscheiden, so dass

$$\begin{aligned} m &= m' + \xi_1, & n &= n' + \xi_2, \\ \varphi_x &= \varphi_x' + \xi_3, & \varphi_y &= \varphi_y' + \xi_4, \\ \varphi_z &= \varphi_z' + \xi_5, & \lambda_x &= \lambda_x' + d\lambda_x, \\ \lambda_y &= \lambda_y' + d\lambda_y, & \lambda_z &= \lambda_z' + d\lambda_z. \end{aligned} \quad (6)$$

Wenn wir diese Werthe von  $m$ ,  $n$ ,  $\varphi_x$ , . . . in die Gleichungen (5) eintragen, die Sinus und Cosinus der Summen entwickeln, die Cosinus der Correctionen wegen der Kleinheit derselben gleich 1 und die Sinus derselben gleich den Correctionen selber setzen, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \cos(p_i, x) &= A_{ix} + B_{ix} \xi_3 + C_{ix} \sin \varphi_x' d\lambda_x, \\ \cos(p_i, y) &= A_{iy} + B_{iy} \xi_4 + C_{iy} \sin \varphi_y' d\lambda_y, \\ \cos(p_i, z) &= A_{iz} + B_{iz} \xi_5 + C_{iz} \sin \varphi_z' d\lambda_z, \end{aligned} \quad (7)$$

wo

$$\begin{aligned} A_{ix} &= \cos \varphi_i \cos \varphi_x' + \sin \varphi_i \sin \varphi_x' \cos(\lambda_i - \lambda_x'), \\ A_{iy} &= \cos \varphi_i \cos \varphi_y' + \sin \varphi_i \sin \varphi_y' \cos(\lambda_i - \lambda_y'), \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> z. B. G. Wulff, diese Zeitschr. 1902, 36, 4.

$$\begin{aligned}
A_{iz} &= \cos \varphi_i \cos \varphi_z' + \sin \varphi_i \sin \varphi_z' \cos (\lambda_i - \lambda_z'), \\
B_{ix} &= -\cos \varphi_i \sin \varphi_x' + \sin \varphi_i \cos \varphi_x' \cos (\lambda_i - \lambda_x'), \\
B_{iy} &= -\cos \varphi_i \sin \varphi_y' + \sin \varphi_i \cos \varphi_y' \cos (\lambda_i - \lambda_y'), \\
B_{iz} &= -\cos \varphi_i \sin \varphi_z' + \sin \varphi_i \cos \varphi_z' \cos (\lambda_i - \lambda_z'), \\
C_{ix} &= \sin \varphi_i \sin (\lambda_i - \lambda_x'), \\
C_{iy} &= \sin \varphi_i \sin (\lambda_i - \lambda_y'), \\
C_{iz} &= \sin \varphi_i \sin (\lambda_i - \lambda_z').
\end{aligned} \tag{8}$$

Statt die Correctionen der Längen  $d\lambda_x$ ,  $d\lambda_y$ ,  $d\lambda_z$  direct zu benutzen, wollen wir die Grössen

$$\xi_6 = \sin \varphi_x' d\lambda_x, \quad \xi_7 = \sin \varphi_y' d\lambda_y, \quad \xi_8 = \sin \varphi_z' d\lambda_z \tag{9}$$

eingeführen. Die Grössen  $d\lambda$  bestimmen an und für sich keine Verschiebungen der Axenpole auf der Kugel, sie geben nur kleine Bögen auf den Parallelkreisen, welche kein gemeinschaftliches Maass auf der Kugeloberfläche haben. Indem wir aber  $d\lambda$  mit  $\sin \varphi$  multipliciren, reduciren wir  $d\lambda$  auf den Bogen eines Grosskreises, und die somit erhaltenen Grössen  $\xi_6$ ,  $\xi_7$  und  $\xi_8$  werden alle mit einander und mit den übrigen Correctionen vergleichbar.

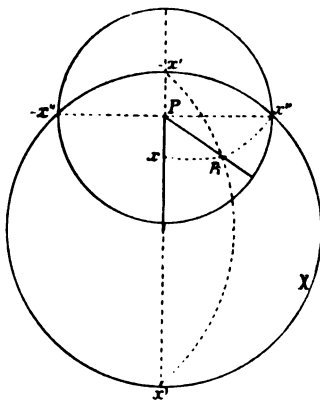
Nachdem wir noch

$$\begin{aligned}
k_i m' A_{ix} - h_i A_{iy} &= -l_{xy}, \\
l_i A_{iy} - k_i n' A_{iz} &= -l_{yz}, \\
l_i m' A_{ix} - h_i n' A_{iz} &= -l_{xz}
\end{aligned} \tag{10}$$

gesetzt und die Gleichungen (4) durch Einführung von (7), (9) und (10) umgeformt haben, bekommen wir folgende drei Beobachtungsgleichungen (équations de condition) für den Flächenpol  $p_i$ :

$$\begin{aligned}
&k_i A_{ix} \xi_1 + k_i m' B_{ix} \xi_3 - h_i B_{iy} \xi_4 + k_i m' C_{ix} \xi_6 - h_i C_{iy} \xi_7 = l_{xy}, \\
&-k_i A_{iz} \xi_2 + l_i B_{iy} \xi_4 - k_i n' B_{iz} \xi_5 + l_i C_{iy} \xi_7 - k_i n' C_{iz} \xi_8 = l_{yz}, \\
&l_i A_{ix} \xi_1 - h_i A_{iz} \xi_2 + l_i m' B_{ix} \xi_3 - h_i n' B_{iz} \xi_5 + l_i m' C_{ix} \xi_6 - h_i n' C_{iz} \xi_8 = l_{xz}.
\end{aligned} \tag{11}$$

Fig. 4.



Von diesen drei Gleichungen kann man nach Belieben je zwei benutzen; die dritte bleibt ohne Verwendung, da sie aus den beiden anderen linear gebildet werden kann.

In dieser Form sind die Gleichungen linear in Bezug auf die Correctionen  $\xi$  und können unmittelbar durch die Methode der kleinsten Quadrate behandelt werden.

**6. Die geometrische Bedeutung der Grössen  $A$ ,  $B$  und  $C$  und die darauf gegründete Vereinfachung der Rechnung.** Es sei  $P$  (Fig. 4) der Pol der Kugel,  $x$  der Pol der Axe  $x$  und  $p_i$  ein Flächenpol. Ziehen wir den Grosskreis  $X$ ,

dessen Pol der Punkt  $x$  ist. Auf diesem Kreise bestimmen wir zwei Punkte  $x'$  und  $x''$ , so dass  $x'$  in den Meridian  $Px$  fällt und  $x''$  in den Meridian  $Px''$ , welcher senkrecht zu  $Px$  ist. Die Punkte  $x, x', x''$  sind um  $\frac{\pi}{2}$  ( $= 90^\circ$ ) von einander entfernt, so dass  $Px' = Px + \frac{\pi}{2}$ . Berechnen wir

$\cos(p_i, x)$ ,  $\cos(p_i, x')$  und  $\cos(p_i, x'')$ , so erhalten wir:

$$\begin{aligned}\cos(p_i, x) &= \cos \varphi_i \cos \varphi_{x'} + \sin \varphi_i \sin \varphi_{x'} \cos(\lambda_i - \lambda_{x'}) = A_{ix}, \\ \cos(p_i, x') &= -\cos \varphi_i \sin \varphi_{x'} + \sin \varphi_i \cos \varphi_{x'} \cos(\lambda_i + \lambda_{x'}) = B_{ix}, \\ \cos(p_i, x'') &= \sin \varphi_i \sin(\lambda_i - \lambda_{x'}) = C_{ix}.\end{aligned}\quad (12)$$

Diese Relationen ermöglichen eine leichte Controle der Rechnung vermittelst geometrischer Construction auf der stereographischen Projection. Das geschieht sehr einfach, wenn man sich des von mir früher beschriebenen<sup>1)</sup> stereographischen Netzes bedient. Statt den Winkel  $(p_i, x')$  zu messen, kann man, wenn der Punkt  $x'$  ausserhalb des Grundkreises fällt, den Winkel  $(p_i, -x')$  messen und dessen Ergänzung zu  $180^\circ$  nehmen. Alles Gesagte gilt selbstverständlich für jede Axe, so dass alle neun Grössen  $A, B$  und  $C$  geometrisch bestimmt werden können.

Man kann weiter gehen und behaupten, dass die Grössen  $B$  und  $C$  mit genügender Genauigkeit der Messung entnommen werden können und deren Berechnung vollständig vermieden werden kann. Da man die Coordinaten der Axen mit grosser Genauigkeit vorauskennt, so sind die Correctionen sehr klein. Da auch die Grössen  $l$  sehr kleine Differenzen (10) sind, so müssen die in ihnen vorkommenden Grössen  $A$  genau bekannt sein, was nur durch Rechnung erzielt werden kann. Wie die Praxis zeigt, haben die  $l$  etwa bis zur dritten Decimalstelle Nullen, und weiter als bis zur fünften Decimalstelle lohnt es sich nicht zu rechnen, weil diese Stelle schon in die Fehlergrenze fällt. Es sind also die  $l$  etwa auf drei Stellen genau; ebenso genau müssen die Glieder auf der linken Seite der Gleichungen (11) sein, und so genau werden sie sicher bestimmt, wenn wir sie durch Construction erhalten. Es genügt also, die Grössen  $B$  und  $C$  durch Construction zu bestimmen, was eine grosse Zeitersparniss mit sich bringt.

Eine noch grössere Zeitersparniss kann man durch zweckmässiges Justiren des Krystalles erzielen.

Man kann z. B. bei Anwesenheit einer Fläche, die zwei Axen enthält, dieser Fläche die Lage geben, bei welcher  $\varphi = 0^\circ$  ist. Bei dieser Lage der Fläche muss der Reflex im Collimator beim Drehen des den Krystall tragenden Kreises unbeweglich bleiben. Die beiden Axen erhalten dabei die Polardistanz  $90^\circ$ , sie liegen also im Aequator. Wenn es z. B. die Axen  $x$  und  $y$  sind, so fallen die Punkte  $x'$  und  $y'$  mit dem Pol des Instrumentes

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1902, 36, 44.

zusammen. Es werden also die Grössen  $B_{i,x}$  und  $B_{i,y}$  die Cosinus der direct am Goniometer gemessenen Winkel, nur mit umgekehrten Zeichen, und können unmittelbar den Tafeln entnommen werden. Die Werthe von  $A_{i,x}$ ,  $A_{i,y}$  lassen sich in diesem Falle leichter berechnen, da

$$A_{i,x} = \sin \varphi_i \cos (\lambda_i - \lambda_x),$$

$$A_{i,y} = \sin \varphi_i \cos (\lambda_i - \lambda_y).$$

Es sind nur die der Axe  $z$  entsprechenden  $A$  nach complicirteren Formeln zu berechnen.

Es ist noch ein Fall zu besprechen, nämlich derjenige, wenn eine der Axen im Pole der Kugel vorläufig bestimmt ist. Man könnte meinen, dass solche Voraussetzung zu einer Unbestimmtheit führen kann, weil die Länge des Kugelpols nicht angegeben werden kann. Das ist aber nur dem Anscheine nach der Fall, und in Wirklichkeit wird jeder Punkt auf der Kugel in unserer Methode auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem bezogen, und man kann immer eine der Coordinatenaxen durch den Pol der Kugel gehen lassen. Die beiden anderen Axen werden dann im Kugeläquator liegen. Es sei z. B. die Axe  $x$  vorläufig durch den Pol gelegt. Ziehen wir ganz willkürlich (und daher für unsere Rechnung am bequemsten) einen Meridian  $xx'$  und einen darauf senkrechten  $xx''$ , so werden dadurch die Axen  $x'$  und  $x''$  in der Äquatorebene bestimmt. Nehmen wir weiter an, dass die wahrscheinlichste Lage des Axenpols  $x$  ausserhalb des Pols liegt und zwar durch die Coordinaten  $1$  nach  $x$ ,  $dx'$  nach  $x'$  und  $dx''$  nach  $x''$  bestimmt ist. Die Grössen  $1$ ,  $dx'$  und  $dx''$  werden auch gleich den Cosinus der Winkel, welche die wahrscheinlichste Richtung von  $x$  mit den Coordinatenaxen bildet, wenn der Kugelhalbmesser gleich  $1$  gesetzt wird. Ein Flächenpol  $p_i$  wird in seiner Lage durch die Cosinus  $A_{i,x}$ ,  $B_{i,x}$  und  $C_{i,x}$  bestimmt, woraus wir schliessen, dass der Winkel zwischen der Normale  $p_i$  und der wahrscheinlichsten Richtung von  $x$  durch die Formel

$$\cos (p_i, x) = A_{i,x} + B_{i,x} dx' + C_{i,x} dx''$$

gegeben wird. Man ersieht daraus, dass die Grössen  $dx'$  und  $dx''$  nichts anderes, als die Correctionen  $\xi_3$  und  $\xi_6$  sind.

Die wahrscheinlichsten Coordinaten von  $x$  werden gegeben durch die Formeln:

$$\varphi_x^2 = \xi_3^2 + \xi_6^2,$$

$$\operatorname{tg} \lambda_x = \xi_6 / \xi_3,$$

welche wegen der Kleinheit von  $\varphi_x$ ,  $\xi_3$  und  $\xi_6$  gültig sind.

**7. Einführung der Gewichte.** Jede Fläche hat ihren eigenartigen Einfluss auf das gemeinschaftliche Resultat, sie hat ein eigenes Gewicht. Bei der Lösung unserer Aufgabe hängt das Gewicht einer Fläche von zwei Umständen ab. Erstens kann ein Flächenpol mehr oder weniger genau

auf der Kugeloberfläche bestimmt werden. Das hängt einerseits ab entweder von der Beschaffenheit des Reflexbildes im Goniometer, welche die Genauigkeit der Einstellung beeinflusst, oder aber von den Schwankungen in der Lage der Fläche, welche durch die Krystallisation selbst hervorgerufen werden. Diese Art Ungenauigkeiten sind von rein zufälliger Natur. Zweitens kann die relative Lage der Fläche in Bezug auf die Krystallaxen einen mehr oder weniger starken Einfluss auf die Genauigkeit der Bestimmung der Lage der Axen und der Grösse der Axeneinheiten ausüben. Daher hängt das Gewicht, mit welchem die Fläche in der Berechnung der unbekannten Grössen theilnimmt, 1) von dem mittleren Fehler der Coordinaten des Pols der Fläche und 2) von der Lage der Fläche in Bezug auf die Krystallaxen ab.

Wenn wir eine Function

$$\Phi(x, y, z, \dots)$$

der Grössen  $x, y, z, \dots$  haben, welche letztere mit den mittleren Fehlern  $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \dots$  gemessen worden sind, so ist das Gewicht  $g$  dieser Function, wie bekannt, bestimmt durch die Formel

$$g = \frac{1}{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 \varepsilon_x^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)^2 \varepsilon_y^2 + \dots} \quad (13)$$

In unserem Falle handelt es sich um die Bestimmung der Gewichte von Functionen (4) mit den veränderlichen Grössen  $\varphi_i$  und  $\lambda_i$ , welche mit den mittleren Fehlern  $\varepsilon_\varphi$  und  $\varepsilon_\lambda$  bestimmt sind. Wir wollen  $\varepsilon_\lambda$  hier auch mit dem  $\sin \varphi_i$  multipliciren, um es in der Einheit des Kugelhalbmessers auszudrücken. Da die zufällige Verschiebung des Poles auf der Kugeloberfläche in allen Richtungen gleich wahrscheinlich ist, so sind die Grössen  $\varepsilon_\varphi$  und  $\varepsilon_\lambda \sin \varphi$  einander gleich zu setzen. Wir wollen sie weiterhin durch  $\varepsilon$  bezeichnen.

Differentiiren wir die erste der Functionen (4) nach  $\varphi_i$  und  $\lambda_i$ , indem wir diese Functionen  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$  nennen, so erhalten wir für die erste:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_1}{\partial \varphi_i} &= m k_i [-\sin \varphi_i \cos \varphi_x + \cos \varphi_i \sin \varphi_x \cos (\lambda_i - \lambda_x)] \\ &\quad - h_i [-\sin \varphi_i \cos \varphi_y + \cos \varphi_i \sin \varphi_y \cos (\lambda_i - \lambda_y)] \\ &= m k_i B_{xi} - h_i B_{yi} \\ \frac{\partial \Phi_1}{\partial \lambda_i} &= -m k_i \sin \varphi_i \sin \varphi_x \sin (\lambda_i - \lambda_x) \\ &\quad + h_i \sin \varphi_i \sin \varphi_y \sin (\lambda_i - \lambda_y) \\ &= -m k_i C_{xi} \sin \varphi_i + h_i C_{yi} \sin \varphi_i. \end{aligned} \quad (14)$$

Hier sind  $B_{xi}, B_{yi}, C_{xi}$  und  $C_{yi}$  nicht mit  $B_{ix}, B_{iy}, C_{ix}$  und  $C_{iy}$  zu verwechseln.

Der Ausdruck für das Gewicht wird also folgende Form haben:

$$g = \frac{1}{[(mk_i B_{xi} - h_i B_{yi})^2 + (-mk_i C_{xi} + h_i C_{yi})^2] \epsilon_i^2}. \quad (15)$$

Der Nenner dieses Bruches kann eine sehr einfache Form annehmen. Dazu bemerken wir, dass, analog  $B_{ix}$ ,  $B_{iy}$ ,  $C_{ix}$ ,  $C_{iy}$ , die im Nenner vorkommenden Coefficienten die Cosinus der Winkel sind, welche die Axenpole  $x$  und  $y$  mit den rechtwinkligen Coordinatenaxen  $p_i$ ,  $p_i'$  und  $p_i''$  bilden. Eine dieser Coordinatenaxen ist die Normale  $p_i$  selbst, die Axe  $p_i'$  fällt in den Meridian von  $p_i$ , und die dritte Axe steht auf diesem Meridian senkrecht, so dass

$$\begin{aligned} B_{xi} &= \cos(x, p_i'), & B_{yi} &= \cos(y, p_i') \\ C_{xi} &= \cos(x, p_i''), & C_{yi} &= \cos(y, p_i''). \end{aligned} \quad (16)$$

Bezeichnen wir nun

$$A_{xi} = \cos(x, p_i), \quad A_{yi} = \cos(y, p_i), \quad (16')$$

so haben wir folgende Relationen:

$$\begin{aligned} A_{xi}^2 + B_{xi}^2 + C_{xi}^2 &= 1, \\ A_{yi}^2 + B_{yi}^2 + C_{yi}^2 &= 1, \\ A_{xi} A_{yi} + B_{xi} B_{yi} + C_{xi} C_{yi} &= \cos(x, y). \end{aligned} \quad (17)$$

Entwickeln wir jetzt den Nenner mit Berücksichtigung dieser Relationen, so bekommen wir den Ausdruck:

$$m^2 k_i^2 + h_i^2 - 2 m k_i h_i \cos(x, y) - (m k_i A_{xi} - h_i A_{yi})^2.$$

Nun ist aber, da offenbar

$$A_{xi} = A_{ix} \quad \text{und} \quad A_{yi} = A_{iy},$$

das letzte Glied nach (4) gleich Null oder jedenfalls, wenn wir nur annähernde Werthe von  $A$  haben, sehr klein in Bezug auf die vorhergehende Summe, so dass die Gewichte unserer Functionen am Ende durch folgende einfachen Formeln gegeben werden:

$$\begin{aligned} g_{xy} &= \frac{1}{m^2 k_i^2 + h_i^2 - 2 m k_i h_i \cos(x, y)} \cdot \frac{1}{\epsilon_i^2} \\ g_{yz} &= \frac{1}{n^2 k_i^2 + l_i^2 - 2 n k_i l_i \cos(y, z)} \cdot \frac{1}{\epsilon_i^2} \\ g_{xz} &= \frac{1}{m^2 l_i^2 + n^2 h_i^2 - 2 m n h_i l_i \cos(x, z)} \cdot \frac{1}{\epsilon_i^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Nach den Principien der Ausgleichungsrechnung werden alle Beobachtungsgleichungen mit den Quadratwurzeln aus den entsprechenden Gewichten multiplicirt. In dem Falle, dass alle Flächenpole mit demselben mittleren Fehler  $\epsilon$  bestimmt sind, werden die Beobachtungsgleichungen nur mit den Quadratwurzeln der ersten Factoren der Formel (18) multiplicirt. Da diese



Factoren nur von der Lage der Fläche in Bezug auf die Axen abhängen, so werden wir sie die Positionsgewichte nennen.

Die reciproken Werthe der Quadratwurzeln der Positionsgewichte können sehr leicht graphisch gefunden werden, weil die Quadratwurzeln der Nenner in (48) die schliessenden Seiten der Dreiecke bilden, die gegenüber den Winkeln  $(xy)$ ,  $(yx)$ ,  $(xx)$  gelegen sind, und deren anderen Seitenpaare respect.  $mk$  und  $h$ ,  $nk$  und  $l$ ,  $ml$  und  $nh$  sind. Die Ergebnisse der graphischen Bestimmungen genügen der Genauigkeit nach vollständig.

**8. Beobachtungsgleichungen und deren Positionsgewichte für verschiedene specielle Fälle.** Wenn ein oder zwei von den Indices gleich Null werden, so lassen sich die Beobachtungsgleichungen wesentlich vereinfachen.

Da die Grösse  $A_i$  für diejenige Axe, auf welche der Index 0 sich bezieht, sehr klein ausfällt (theoretisch muss sie gleich Null sein), werden alle Glieder der linken Seite, welche den Index 0 und das entsprechende  $A_i$  enthalten, wegfallen.

Wenn z. B. in der Beobachtungsgleichung

$$k_i A_{ix} \xi_1 + k_i m' B_{ix} \xi_3 - h_i B_{iy} \xi_4 + k_i m' C_{ix} \xi_6 - h_i C_{iy} \xi_7 = l_{xy},$$

wo

$$l_{xy} = h_i A_{iy} - k_i m' A_{ix}$$

ist,  $h = 0$  ist, so ist die Grösse  $A_{ix}$  sehr klein und das Glied  $k_i A_{ix} \xi_1$  fällt aus. Die Gleichung wird

$$k_i m' B_{ix} \xi_3 + k_i m' C_{ix} \xi_6 = k_i m' A_{ix}. \quad (49)$$

Obwohl alle Glieder den gemeinschaftlichen Factor  $k_i m'$  besitzen, welcher von Null verschieden ist, kann man ihn nicht fortlassen, da sonst die Coëfficienten von  $\xi$  einen ganz verschiedenen Einfluss auf die aus der Gesamtheit der Gleichungen gewonnenen Grössen  $\xi$  haben würden. Doch ist eine solche Wegschaffung von  $k_i m'$  begründet, und zwar unter der Bedingung, dass das Gewicht der Gleichung entsprechenderweise abgeändert wird. Das Positionsgewicht dieser Gleichung wird, unter der Voraussetzung  $h = 0$ , zu

$$g_{xy} = \frac{1}{m'^2 k_i^2}.$$

Mit der Quadratwurzel aus diesem Gewichte muss unsere Gleichung multiplicirt werden, was zum Verschwinden des Factors  $k_i m'$  führt. Wir können also die Gleichung einfach

$$B_{ix} \xi_3 + C_{ix} \xi_6 = A_{ix} \quad (20)$$

schreiben, müssen aber ihr Gewicht gleich 4 setzen.

Die Gleichungen, in denen keiner der beiden Indices gleich 0 ist, kann man ebenfalls zweckmässiger umformen. Da für die weitere Rechnung nur

das Product der Gleichung in die Quadratwurzel des Gewichtes in Betracht kommen wird, so können wir die Gleichung durch das Product der beiden Indices dividiren und zugleich das Gewicht mit dem gleichen Product multipliciren. Die Gleichung erhalten wir z. B. in der Form

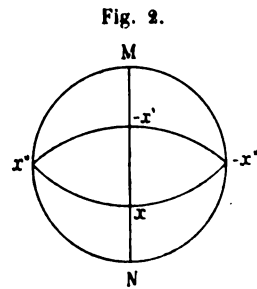
$$\frac{A_{i,x}}{h_i} \xi_1 + \frac{m' B_{i,x}}{h_i} \xi_3 - \frac{B_{i,y}}{k_i} \xi_4 + \frac{m' C_{i,x}}{h_i} \xi_6 - \frac{C_{i,y}}{k_i} \xi_7 = \frac{A_{i,y}}{k_i} - \frac{m' A_{i,x}}{h_i} \quad (21)$$

und das Gewicht

$$g_{xy} = \frac{1}{\frac{m'^2}{h_i^2} + \frac{1}{k_i^2} - 2 \frac{m'}{h_i} \frac{1}{k_i} \cos(x, y)} \quad (22)$$

Das Gewicht ist ferner durch die oben beschriebene Construction zu erhalten mit dem wünschenswerthen Unterschiede, dass jetzt die Seiten des Dreiecks die Axenabschnitte der Fläche darstellen. Auch die Gestalt der Beobachtungsgleichung ist für die Berechnungen bequemer und zwar unter den folgenden Gesichtspunkten. Bei der Bildung des Vorzeichens jedes Gliedes muss man auf drei Vorzeichen Acht geben, nämlich auf das Vorzeichen 1) der Grössen  $A$ ,  $B$  und  $C$ , 2) der Indices und 3) des ganzen Gliedes. Damit wird die Aufmerksamkeit immer aufgeregt, und bei ausgedehnteren Rechnungen können Fehler sich leicht einschleichen. Ich habe

deshalb folgendes Verfahren angewendet. Auf die sphärische Projection des zu berechnenden Krystalles lege ich eine andere congruent auf, welche auf einem Stück Pauspapier so entworfen ist, dass für eine Axe, z. B. für  $x$ , die Kugel durch die Grosskreise  $xx'$ ,  $x''x(-x'')$  und  $x''x'(-x'')$  getheilt ist. Man ersieht sofort für jeden Pol der darunter liegenden Projection das Vorzeichen des Quotienten der Grössen  $A$ ,  $B$  und  $C$  durch die entsprechenden Indices. Man sieht z. B., dass im Oktanten  $(-x)(-x'')x$



der Index  $h$  positiv ist, die Grösse  $A_x$  ebenso, aber die Grössen  $B_x$  und  $C_x$  negativ; man schreibt nun das Vorzeichen der Quotienten  $\frac{A_{i,x}}{h_i}$ ,  $\frac{B_{i,x}}{h_i}$  und  $\frac{C_{i,x}}{h_i}$  den Grössen  $A_{i,x}$ ,  $B_{i,x}$  und  $C_{i,x}$  selbst zu. In dem Oktanten  $Mx''(-x')$  ist der Index  $h$  negativ, die Grösse  $A_x$  negativ,  $B_x$  ebenso und  $C_{i,x}$  positiv; wir schreiben also:  $+A_{i,x}$ ,  $+B_{i,x}$  und  $-C_{i,x}$  u. s. w. Bei allen weiteren Rechnungen und Messungen haben wir dann nur die absolute Grösse der Indices und bei der Bildung der Beobachtungsgleichung nur das Vorzeichen von  $A$ ,  $B$  und  $C$  und dasjenige des Gliedes zu berücksichtigen.

Die nachstehenden zwei Tabellen enthalten die Beobachtungsgleichungen und deren Gewichte für alle Flächenarten in beiden oben erläuterten Formen. Dabei soll bemerkt werden, dass für die Formen, welche ein oder zwei

$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_3$	$\xi_4$	$\xi_5$	$\xi_6$	$\xi_7$	$\xi_8$	$l$	$4/g_i$
$k_i A_{ix}$		$+k_i m B_{ix}$	$-h_i B_{iy}$		$+k_i m C_{ix}$	$-h_i C_{iy}$		$-k_i m A_{ix} + h_i A_{iy}$	$m^2 k_i^2 + h_i^2 - 2 m k_i h_i \cos(x, y)$
	$-k_i A_{iz}$		$+l_i B_{iy}$	$-k_i m B_{iz}$		$+l_i C_{iy}$	$-k_i m C_{iz}$	$-l_i A_{iy} + k_i m A_{iz}$	$m^2 k_i^2 + l_i^2 - 2 m k_i l_i \cos(y, x)$
$l_i A_{ix}$	$-h_i A_{iz}$	$+l_i m B_{ix}$		$-h_i m B_{iz}$	$+l_i m C_{ix}$		$-h_i m C_{iz}$	$-l_i m A_{ix} + h_i m A_{iz}$	$m^2 l_i^2 + m^2 h_i^2 - 2 m m h_i l_i \cos(x, x)$
$0$		$B_{ix}$			$+C_{ix}$			$-A_{ix}$	$4$
$k_i l_i = 0$	$-k_i A_{iz}$		$+l_i B_{iy}$	$-k_i m B_{iz}$		$+l_i C_{iy}$	$-k_i m C_{iz}$	$-l_i A_{iy} + k_i m A_{iz}$	$m^2 k_i^2 + l_i^2 - 2 m k_i l_i \cos(y, y)$
			$B_{iy}$			$+C_{iy}$		$-A_{iy}$	$4$
$k_i l_i = 0$	$l_i A_{ix}$	$+l_i m B_{ix}$		$-h_i m B_{iz}$	$+l_i m C_{ix}$		$-h_i m C_{iz}$	$-l_i m A_{ix} + h_i m A_{iz}$	$m^2 l_i^2 + m^2 h_i^2 - 2 m m h_i l_i \cos(x, x)$
				$B_{iz}$			$+C_{iz}$	$-A_{iz}$	$4$
$l_i l_i = 0$	$k_i A_{ix}$	$+k_i m B_{ix}$	$-h_i B_{iy}$		$+k_i m C_{ix}$	$-h_i C_{iy}$		$-k_i m A_{ix} + h_i A_{iy}$	$m^2 k_i^2 + h_i^2 - 2 m h_i k_i \cos(x, y)$
$0$			$B_{iy}$			$+C_{iy}$		$-A_{iy}$	$4$
$h_i k_i = l_i l_i = 0$		$B_{ix}$			$+C_{ix}$			$-A_{ix}$	$4$
			$B_{iy}$			$+C_{iy}$		$-A_{iy}$	$4$
$k_i l_i = l_i l_i = 0$				$B_{iz}$			$+C_{iz}$	$-A_{iz}$	$4$
		$B_{ix}$			$+C_{ix}$			$-A_{ix}$	$4$
$h_i k_i = l_i l_i = 0$								$-A_{iz}$	$4$
		$B_{ix}$			$+C_{ix}$			$-A_{ix}$	$4$
				$B_{iz}$			$+C_{iz}$	$-A_{iz}$	$4$

$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_3$	$\xi_4$	$\xi_5$	$\xi_6$	$\xi_7$	$\xi_8$	$l$	$1/g_i$
$+A_{ix}/h_i$		$+mB_{ix}/h_i$	$-B_{iy}/k_i$		$+mC_{ix}/h_i$	$-C_{iy}/k_i$		$-m A_{ix}/h_i + A_{iy}/k_i$	$m^2/h_i^2 + 1/k_i^2 - 2m \cos(x, y)/h_i k_i$
	$-A_{iz}/l_i$		$+B_{iy}/k_i$	$-nB_{iz}/l_i$		$+C_{iy}/k_i$	$-nC_{iz}/l_i$	$-A_{iy}/k_i + n A_{iz}/l_i$	$n^2/l_i^2 + 1/k_i^2 - 2n \cos(y, z)/k_i l_i$
$+A_{iz}/h_i$	$-A_{iz}/l_i$	$+mB_{ix}/h_i$		$-nB_{iz}/l_i$	$+mC_{ix}/h_i$		$-nC_{iz}/l_i$	$-m A_{ix}/h_i + n A_{iz}/l_i$	$m^2/h_i^2 + n^2/l_i^2 - 2m n \cos(x, z)/h_i l_i$
$h_i = 0$		$+B_{ix}$			$+C_{ix}$			$-A_{ix}$	1
	$-A_{iz}/l_i$		$+B_{iy}/k_i$	$-nB_{iz}/l_i$		$+C_{iy}/k_i$	$-nC_{iz}/l_i$	$-A_{iy}/k_i + n A_{iz}/l_i$	$n^2/l_i^2 + 1/k_i^2 - 2n \cos(y, z)/k_i l_i$
$k_i = 0$			$+B_{iy}$			$+C_{iy}$		$-A_{iy}$	1
$+A_{ix}/h_i$	$-A_{iz}/l_i$	$+mB_{ix}/h_i$		$-nB_{iz}/l_i$	$+mC_{ix}/h_i$		$-nC_{iz}/l_i$	$-m A_{ix}/h_i + n A_{iz}/l_i$	$m^2/h_i^2 + n^2/l_i^2 - 2m n \cos(x, z)/h_i l_i$
$l_i = 0$				$+B_{iz}$			$+C_{iz}$	$-A_{iz}$	1
$+A_{ix}/h_i$	$+mB_{ix}/h_i$	$-B_{iy}/k_i$			$+mC_{ix}/h_i$	$-C_{iy}/k_i$		$-m A_{ix}/h_i + A_{iy}/k_i$	$m^2/h_i^2 + 1/k_i^2 - 2m \cos(x, y)/h_i k_i$
		$+B_{ix}$	$+B_{iy}$			$+C_{iy}$		$-A_{iy}$	1
					$+C_{ix}$			$-A_{ix}$	1
			$+B_{iy}$			$+C_{iy}$		$-A_{iy}$	1
				$+B_{iz}$			$+C_{iz}$	$-A_{iz}$	1
	$+B_{ix}$				$+C_{ix}$			$-A_{ix}$	1
				$+B_{iz}$			$+C_{iz}$	$-A_{iz}$	1

Indices gleich Null haben, zwei von den Beobachtungsgleichungen zusammenfallen. Nur für die Formen  $(hkl)$  sind alle drei Gleichungen verschieden, und von diesen werden nur zwei für die Rechnung verwendet. Ich bediene mich stets der zwei ersten.

Mit der Aufstellung der Beobachtungsgleichungen und deren Gewichten ist unsere Aufgabe erledigt, und wir kommen auf den gebahnten Weg der Regeln für die Ausgleichungsrechnung, deren Anwendung wir, der Vollständigkeit der Darstellung wegen, auf unseren Fall weiter ganz formell auseinandersetzen wollen.

9. Bildung und Auflösung der Normalgleichungen (équations finales). Wir schreiben unsere Beobachtungsgleichungen so unter einander, dass die Coëfficienten der mit einem und demselben Zeichen versehenen  $\xi$  in eine Columnne kommen. Der Kürze wegen schreiben wir unsere Beobachtungsgleichungen in der Form:

$$\begin{array}{lcl} a' \xi_1 + b' \xi_2 + c' \xi_3 + \dots + h' \xi_8 = l', & \text{Gewicht } g' \\ a'' \xi_1 + b'' \xi_2 + c'' \xi_3 + \dots + h'' \xi_8 = l'', & - & g'' \\ a''' \xi_1 + b''' \xi_2 + c''' \xi_3 + \dots + h''' \xi_8 = l''', & - & g''' \\ \dots & & \dots \end{array}$$

Dann bilden wir die Summen der Producte:

$g' a' a',$	$g' a' b',$	$g' a' c',$	$\dots g' a' h',$	$g' a' l',$
$g'' a'' a'',$	$g'' a'' b'',$	$g'' a'' c'',$	$\dots g'' a'' h'',$	$g'' a'' l'',$
$g''' a''' a''',$	$g''' a''' b''',$	$g''' a''' c''',$	$\dots g''' a''' h''',$	$g''' a''' l''',$
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
Summen: $a_{11} =,$ $a_{12} =,$ $a_{13} =,$ $\dots$ $a_{18} =,$ $a_{19} =$				
$g' b' b',$	$g' b' c',$	$\dots g' b' h',$	$g' b' l',$	
$g'' b'' b'',$	$g'' b'' c'',$	$\dots g'' b'' h'',$	$g'' b'' l'',$	
$g''' b''' b''',$	$g''' b''' c''',$	$\dots g''' b''' h''',$	$g''' b''' l''',$	
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	
Summen: $a_{22} =,$ $a_{23} =,$ $\dots$ $a_{28} =,$ $a_{29} =$				
$g' c' c',$	$\dots g' c' h',$	$g' c' l',$		
$g'' c'' c'',$	$\dots g'' c'' h'',$	$g'' c'' l'',$		
$g''' c''' c''',$	$\dots g''' c''' h''',$	$g''' c''' l''',$		
$\dots$	$\dots$	$\dots$		
Summen: $a_{33} =,$ $\dots$ $a_{38} =,$ $a_{39} =$				
$g' h' h',$	$g' h' l',$			
$g'' h'' h'',$	$g'' h'' l'',$			
$g''' h''' h''',$	$g''' h''' l''',$			
$\dots$	$\dots$			
Summen: $a_{66} =,$ $a_{69} =$				

u. s. f. bis



$a_{11}$						
$a_{12}$	$a_{22}$					
	$-a_{12} \alpha_1$					
	$= a_{11,1}$					
$a_{13}$	$a_{23}$	$a_{33}$				
	$-a_{13} \alpha_1$	$-a_{13} \alpha_2$				
	$= a_{12,1}$	$= a_{22,1}$				
$a_{14}$	$a_{24}$	$a_{34}$	$a_{44}$			
	$-a_{14} \alpha_1$	$-a_{14} \alpha_2$	$-a_{14} \alpha_3$			
	$= a_{13,1}$	$= a_{23,1}$	$= a_{33,1}$			
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$			
$a_{18}$	$a_{28}$	$a_{38}$	$a_{48} \dots \dots \dots$	$a_{68}$		
	$-a_{18} \alpha_1$	$-a_{18} \alpha_2$	$-a_{18} \alpha_3$	$-a_{18} \alpha_7$		
	$= a_{17,1}$	$= a_{27,1}$	$= a_{37,1}$	$= a_{77,1}$		
$a_{19}$	$a_{29}$	$a_{39}$	$a_{49} \dots \dots \dots$	$a_{89}$	$a_{99}$	
	$-a_{19} \alpha_1$	$-a_{19} \alpha_2$	$-a_{19} \alpha_3$	$-a_{19} \alpha_7$	$-a_{19} \alpha_6$	
	$= a_{18,1}$	$= a_{28,1}$	$= a_{38,1}$	$= a_{78,1}$	$= a_{88,1}$	
$-1$	$\alpha_1 = \frac{a_{12}}{a_{11}}$	$\alpha_2 = \frac{a_{13}}{a_{11}}$	$\alpha_3 = \frac{a_{14}}{a_{11}}$	$\dots \dots \dots$	$\alpha_7 = \frac{a_{18}}{a_{11}}$	$\alpha_8 = \frac{a_{19}}{a_{11}}$
	$= a_{19,1}$	$= a_{29,1}$	$= a_{39,1}$		$= a_{79,1}$	$= a_{89,1}$
					$= a_{99,1}$	$= a_{99,1}$

die Elemente des achten reducirten Systems, welche die gesuchten unbekannten Grössen direct liefern.

Für unsere Zwecke ist es unnöthig, alle Elemente jedes reducirten Systems zu berücksichtigen. Es kann in dem zweiten reducirten System für die dritte Reduction das Element  $a_{69,2}$  unberücksichtigt gelassen werden, in dem dritten reducirten System ausser dem Elemente  $a_{69,3}$  auch die Elemente der vorhergehenden Columnne  $a_{78,3}$  und  $a_{79,3}$ , in dem vierten noch die der sechsten Columnne  $a_{67,4}$ ,  $a_{68,4}$  und  $a_{69,4}$  u. s. w., so dass in der achten Reduction nur die Elemente der zwei ersten Columnnen des siebenten reducirten Systems und die in der Diagonale stehenden Elemente desselben in Betracht gezogen werden.

Die Elemente des achten reducirten Systems liefern, wie oben gesagt, die gesuchten Grössen, und zwar die Correctionen  $\xi_1, \xi_2, \dots \xi_8$  und die mittleren Fehler derselben  $d\xi_1, d\xi_2, \dots d\xi_8$ . Die Elemente der ersten Columnne  $a_{12,8}, a_{13,8}, \dots a_{19,8}$ , geben unmittelbar die Correctionen  $\xi_1, \xi_2, \dots \xi_8$  und die Elemente  $a_{11,8}, a_{22,8}, a_{33,8}, \dots a_{99,8}$ , das heisst: die in der Diagonale

stehenden Elemente werden zur Berechnung von  $d\xi_1, d\xi_2, \dots, d\xi_8$  dienen, und zwar bestehen die Relationen:

$$\xi_1 = a_{12,s}, \xi_2 = a_{13,s}, \dots, \xi_8 = a_{19,s},$$

$$\mu = \pm \sqrt{\frac{a_{29,s}}{2q-8}},$$

$$d\xi_1 = \pm \mu \sqrt{-a_{22,s}}, d\xi_2 = \pm \mu \sqrt{-a_{33,s}}, \dots, d\xi_8 = \pm \mu \sqrt{-a_{99,s}}.$$

Die Grösse  $2q$  ist die Anzahl der Beobachtungsgleichungen, und die Grösse  $\mu$  stellt den mittleren Fehler der einzelnen Beobachtungsgleichung vom Gewichte 1 dar.

Somit ist es möglich, nicht nur die annähernd bekannten Grössen  $m', n', \varphi_x', \lambda_x' \dots$  zu corrigiren, sondern auch die wichtige Frage zu beantworten, mit welcher Genauigkeit diese Grössen, d. h. die Lage der Axen (bezw. die Axenwinkel) und die Axeneinheiten durch die Gesamtheit der Flächen an einem Krystalle bestimmt werden.

Schliesslich haben wir:

$$\begin{aligned} m &= m' + \xi_1 \pm d\xi_1, & n &= n' + \xi_2 \pm d\xi_2, \\ \varphi_x &= \varphi_x' + \xi_3 \pm d\xi_3, & \lambda_x &= \lambda_x' + \xi_6/\sin \varphi_x \pm d\xi_6/\sin \varphi_x, \\ \varphi_y &= \varphi_y' + \xi_4 \pm d\xi_4, & \lambda_y &= \lambda_y' + \xi_7/\sin \varphi_y \pm d\xi_7/\sin \varphi_y, \\ \varphi_z &= \varphi_z' + \xi_5 \pm d\xi_5, & \lambda_z &= \lambda_z' + \xi_8/\sin \varphi_z \pm d\xi_8/\sin \varphi_z. \end{aligned}$$

Es wäre hier zu weitläufig, alle diese praktischen Regeln theoretisch zu begründen. Derjenige Leser, welcher sich für diese Frage interessirt, kann darüber das Erforderliche meist in astronomischen Hand- und Lehrbüchern leicht finden<sup>1)</sup>.

**10. Controlrechnungen.** Um die Richtigkeit der Reductionen der Normalgleichungen zu prüfen, bedient man sich der Relation:

$$a_{99} - a_{19}\xi_1 - a_{29}\xi_2 - a_{39}\xi_3 - \dots - a_{89}\xi_8 = a_{11,s}. \quad (23)$$

Um die ganze Ausgleichung zu controliren, trägt man die Grössen  $\xi$  in die Beobachtungsgleichungen selbst ein und erhält die übrig bleibenden Fehler, reducirt auf das Gewicht 1:

$$\begin{aligned} l' - a' \sqrt{g'} \xi_1 - b' \sqrt{g'} \xi_2 - \dots - h' \sqrt{g'} \xi_8 &= \varepsilon' \sqrt{g'}, \\ l'' - a'' \sqrt{g''} \xi_1 - b'' \sqrt{g''} \xi_2 - \dots - h'' \sqrt{g''} \xi_8 &= \varepsilon'' \sqrt{g''}, \\ \dots \dots \dots \end{aligned}$$

Wenn man jetzt die Quadratsumme von diesen übrig bleibenden Fehlern bildet, so muss sie in den Grenzen der Genauigkeit der ganzen Rechnung mit der Grösse  $a_{11,s}$  zusammenfallen.

Es kommt nun darauf an, die Richtigkeit der Reductionen nicht nach, sondern während der Rechnung zu controliren. Ein im Anfange der

<sup>1)</sup> Man kann für diesen Zweck sehr das Buch von Dr. B. Weinstein, »Handbuch der physikalischen Maassbestimmungen« 4. Bd., Berlin, Jul. Springer, empfehlen.



Rechnung begangener kleiner Fehler kann die ganze Rechnung, die beim Gebrauche der Rechenmaschine etwa sechs Stunden dauert, unbrauchbar machen, und die Controlformel (23) kann dies nur nach Verlauf dieser Zeit aufdecken. Eine sehr leichte und bequeme Controle kann man auf folgende Ueberlegungen begründen. Nehmen wir die Summe der Glieder im ersten System von irgend welchem Anfangsgliede, z. B.  $a_{14}$ , ab, zuerst in einer Zeile bis zu dem Diagonalgliede (in unserem Beispiele  $a_{44}$ ), dann in der entsprechenden Columnne nach unten, so erhalten wir die Summe

$$s_{14} = a_{14} + a_{24} + \dots + a_{44} + a_{45} + \dots + a_{49}.$$

Bilden wir jetzt die Summe der entsprechenden Coëfficienten des ersten reducirten Systems:

$$s_{14,1} = \left(a_{24} - a_{14} \frac{a_{12}}{a_{11}}\right) + \left(a_{34} - a_{14} \frac{a_{13}}{a_{11}}\right) + \dots + \left(a_{44} - a_{14} \frac{a_{14}}{a_{11}}\right) + \\ \left(a_{45} - a_{15} \frac{a_{14}}{a_{11}}\right) + \left(a_{46} - a_{16} \frac{a_{14}}{a_{11}}\right) + \dots + \left(a_{49} - a_{19} \frac{a_{14}}{a_{11}}\right) + \alpha_1.$$

Diese Summe kann man anders schreiben:

$$s_{14,1} = (a_{24} + a_{34} + \dots + a_{44} + a_{45} + \dots + a_{49}) - \\ \frac{a_{14}}{a_{11}} (a_{12} + a_{13} + a_{14} + a_{15} + \dots + a_{19}),$$

und dies wieder:

$$s_{14,1} = (a_{14} + a_{34} + \dots + a_{44} + a_{45} + \dots + a_{49}) - \\ \frac{a_{14}}{a_{11}} (a_{11} + a_{13} + a_{14} + \dots + a_{19}) + \alpha_1,$$

weil  $a_{14} = a_{11} \frac{a_{14}}{a_{11}}$  ist.

Daraus ersieht man, dass

$$s_{14,1} - \alpha_1 = s_{14} - s_{11} \alpha_4 \quad (24)$$

ist. Man bildet also die Summen  $s_{11}, s_{12}, s_{13}, \dots, s_{19}$ , zieht von jeder das Product der Summe  $s_{11}$  in die entsprechende Zahl  $\alpha$  ab und vergleicht diese Differenz mit der Summe der einzelnen Differenzen  $s_{14,1}$ . Diese kleine Nebenrechnung controlirt jede einzelne Reduction.

Um die Reductionen leichter dieser Controle zu unterwerfen, müssen sowohl alle Coëfficienten, als auch die Zahlen  $\alpha$  gleichartig sein. Alle Coëfficienten ausser  $a_{19}, a_{29}, \dots, a_{99}$  werden gewöhnlich der Construction entnommen und enthalten die drei ersten Decimalstellen. Die Grössen  $a_{19}, a_{29}, \dots, a_{99}$  werden berechnet und enthalten fünf Decimalstellen, von denen die ersten drei Nullen sein können. Endlich ist die Grösse  $a_{99}$  von der zweiten Ordnung in Bezug auf  $a_{19}, a_{29}, \dots, a_{99}$ . Um alle diese Grössen homogen zu machen, multipliciren wir die Grössen  $a_{19}, \dots, a_{99}$  mit 100 und die Grösse  $a_{99}$  mit 100<sup>2</sup>, und somit reduciren wir alle Coëfficienten

auf drei Decimalstellen. Es ist selbstverständlich, dass nach der achten Reduction alle Zahlen, die die Correctionen  $\xi$  geben, durch 100 und die Grösse  $a_{11,8}$  durch  $100^2$  dividirt werden müssen.

**11. Verringerung der Rechnungen für mehrere Krystalle.** Wenn man mehrere Krystalle einer und derselben Substanz auszurechnen hat, so kann man sehr viele Zahlen auf einmal für alle Krystalle durch Rechnung oder Construction gewinnen. Man entwirft die stereographische Projection aller Flächen, welche man an den verschiedenen Krystallen bemerkt hat, und zwar bezieht man alle Flächen auf eine Hemisphäre, indem man eine Fläche durch ihre Parallele ersetzt. Man bildet dann eine Reihe von Hülftabellen. Tab. 1 enthält die die Grössen  $A$ ,  $B$  und  $C$  bestimmenden Winkel, Tab. 2 enthält die Grössen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  selbst. In der Tab. 3 schreibt man die Coëfficienten der Beobachtungsgleichungen auf. Diese Coëfficienten werden dann in der Tab. 4 mit den Quadratwurzeln aus den durch Construction erhaltenen Positionsgewichten und aus den durch Messung erhaltenen Gewichten, welche die Genauigkeit der Einstellung bestimmen, multiplicirt. Endlich stellt man die Tabellen der Producte  $g'a'a'$ ,  $g'a'b'$ ,  $g'a'c'$ , . . . ;  $g'b'b'$ ,  $g'b'c'$ , . . . für jede Fläche gesondert auf.

Für jeden Krystall hat man nun die entsprechenden Producte für die an demselben auftretenden Flächen zu summiren und so die Coëfficienten der Normalgleichungen zu bestimmen; ausserdem die Coëfficienten  $a_{10}$ ,  $a_{20}$ , . . .  $a_{90}$ , welche für jeden Krystall aus den berechneten Grössen  $A$  und aus den Zahlen der Tabelle 4 gebildet werden müssen. In dem Falle, dass alle Krystalle dieselben Flächen besitzen, Vicinalflächen eingeschlossen, kann die Reduction bis auf die Coëfficienten  $a_{10}$ ,  $a_{20}$ , . . .  $a_{90}$  ein- für allemal durchgeführt werden, sodass für jeden Krystall nur die Berechnung der Grössen  $a_{10}$ ,  $a_{20}$ , . . .  $a_{90}$  und deren Reduction übrig bleibt.

**12. Hilfsmittel für die Rechnung.** Da die Correctionen  $\xi$  die Grösse von  $15'$ , d.h. 0,00436 im Bogenmaasse, niemals überschreiten, im Allgemeinen aber noch kleiner sind, so brauchen die Rechnungen nur auf drei Stellen ausgeführt zu werden, wozu die Genauigkeit des Rechenschiebers vollständig ausreicht. Die Anwendung des Rechenschiebers erleichtert die Lösung der Normalgleichungen in hohem Grade.

Nehmen wir z. B. die erste Reduction. Für die zweite Columnne sollen folgende Subtrahenden gebildet werden:  $a_{12} \frac{a_{12}}{a_{11}}$ ,  $a_{13} \frac{a_{12}}{a_{11}}$ ,  $a_{14} \frac{a_{12}}{a_{11}}$ , . . . und dazu die Grösse  $a_1 = \frac{a_{12}}{a_{11}}$ .

Stellt man auf dem Rechenschieber die beiden Grössen  $a_{12}$  und  $a_{11}$  einander gegenüber und zwar  $a_{12}$  auf der beweglichen und  $a_{11}$  auf der festen Scala, so stehen alle Zahlen der festen Scala in dem Verhältnisse  $\frac{a_{12}}{a_{11}}$  zu den gegenüber-

stehenden Zahlen der beweglichen Scala; unter anderem steht  $\alpha$  auf der festen Scala gegenüber den 4 der beweglichen. Es werden also die sämtlichen obigen Zahlen durch eine einzige Stellung des Schiebers ermittelt. Man kommt noch rascher zum Ziele und hat keine Ablesungsfehler zu fürchten, wenn man sich der Rechentafeln von J. Ernst<sup>1)</sup> bedient: Man rechnet die Zahl  $\alpha$  aus, schlägt die Tafeln auf, indem man das Täfelchen für den Factor gleich  $\alpha$  aufsucht, und man braucht die nöthigen Producte in  $\alpha$  nur einfach abzuschreiben. Bei dem Gebrauche des Rechenschiebers und der Multiplications-tafeln muss man immer auf die Stellensumme achten. Alle Fehlerquellen sind durch den Gebrauch der Rechenmaschine auf ein Minimum reducirt. Man kann dieses Instrument für die Ausgleichungsrechnung nicht genug empfehlen; es scheint, als ob es gerade für diese Rechnungsart erfunden worden sei. Man rechnet mit Maschine eben so leicht mit den negativen Zahlen, wie mit den positiven, indem die negativen Zahlen durch die Ziffern 9 links angedeutet und der absoluten Grösse nach als die decimale Ergänzung der erschienenen Zahl gegeben werden. Bei der Bildung der Summen von Producten braucht man nur die einzelnen Producte auf dem beweglichen Theile der Maschine nicht zu vernichten — sie werden von der Maschine von selbst summiert. Man kann die Zahl der Umdrehungen sehr reduciren, indem man die positive Drehung mit der negativen zweckmässig combinirt. Um z. B. bei der Multiplication mit der Zahl 39827, statt  $7 + 2 + 8 + 9 + 3 = 29$  Umdrehungen im positiven Sinne zu machen, macht man bloss  $3 + 3 + 2 + 0 + 4 = 12$  Umdrehungen in dem Sinne der oberen Vorzeichen. Wenn man zwei Producte von einer und derselben Zahl zu nehmen hat, so braucht man das erste Product nicht zu vernichten, und nur die Kurbel auf die Differenzen der Ziffern nachzudrehen. Für die trigonometrischen Rechnungen sind dabei die fünfstelligen Tafeln der natürlichen trigonometrischen Zahlen sehr bequem<sup>2)</sup>.

**13. Behandlung der Parallel- und Vicinalflächen.** Bei der Anwesenheit von Parallelflächen lässt sich die Anzahl der Beobachtungsgleichungen verringern, was eine grosse Oekonomie der Zeit bei den Rechnungen herbeiführt.

Es seien z. B. die zwei entsprechenden Gleichungen für zwei Parallelflächen:

$$\begin{aligned} a' \xi_1 + b' \xi_2 + c' \xi_3 + \dots + h' \xi_8 &= l', \\ a'' \xi_1 + b'' \xi_2 + c'' \xi_3 + \dots + h'' \xi_8 &= l''. \end{aligned}$$

Da die Parallelität der Flächen innerhalb der Genauigkeit, mit welcher die links stehenden Coëfficienten bestimmt werden können (bis auf wenige

1) J. Ernst, Abgekürzte Multiplications-Rechentafeln, Braunschweig 1904.

2) J. Claudel, Tables: 10 des Carrés et des Cubes etc., Paris, Dunod, éditeur, 1874.



Axenwinkel und 2) des Axenverhältnisses. Diese Nebenbedingungen können sehr leicht berücksichtigt werden, indem man die in Betracht stehenden Symmetriegleichungen nach den Correctionen der zu berechnenden Grössen entwickelt und die der Anzahl von Symmetriegleichungen gleiche Anzahl von Correctionen zwischen den Beobachtungs- und Symmetriegleichungen eliminirt. Nehmen wir z. B. das monokline System. In diesem muss die  $y$ -Axe senkrecht auf der  $x$ - und der  $z$ -Axe stehen. Diese Symmetrieforderung führt zu den zwei Symmetriegleichungen:

$$\begin{aligned}\cos \varphi_y \cos \varphi_x + \sin \varphi_y \sin \varphi_x \cos (\lambda_y - \lambda_x) &= 0, \\ \cos \varphi_y \cos \varphi_z + \sin \varphi_y \sin \varphi_z \cos (\lambda_y - \lambda_z) &= 0.\end{aligned}\quad (25)$$

Wenn wir die Differentialquotienten der linken Seite wie früher durch  $B_{y,x}$ ,  $C_{y,x}$ ,  $B_{x,y}$ ,  $C_{x,y}$ ,  $B_{y,z}$ ,  $C_{y,z}$ ,  $B_{z,y}$ ,  $C_{z,y}$  bezeichnen und so die vorläufige Lage der Axen bestimmen, so dass die obigen Gleichungen wirklich erfüllt werden, also  $A_{x,y}$  und  $A_{y,z}$  gleich 0 gesetzt werden können, so führen die beiden obigen Gleichungen zu den beiden nachstehenden:

$$\begin{aligned}B_{y,x} \xi_3 + B_{x,y} \xi_4 + C_{y,x} \xi_6 + C_{x,y} \xi_7 &= 0, \\ B_{z,y} \xi_4 + B_{y,z} \xi_5 + C_{z,y} \xi_7 + C_{y,z} \xi_8 &= 0.\end{aligned}\quad (26)$$

Aus diesen Gleichungen können wir zwei von den  $\xi$  durch die anderen bestimmen und diese Werthe von  $\xi$  in die Beobachtungsgleichungen für die Krystallflächenpole eintragen. In dieser Weise wird die Anzahl der zu berechnenden Correctionen um zwei vermindert, und die Zahl der Normalgleichungen wird auf sechs reducirt.

Wenn man den Krystall während der Messungen passend orientirt, z. B. in unserem Beispiele so, dass die Axen  $x$  und  $y$  die Coordinaten  $\varphi_x = \varphi_y = 90^\circ$  erhalten, so ist die Elimination sehr einfach, weil die Symmetriegleichungen die einfache Form haben:

$$\begin{aligned}C - \xi_6 + \xi_7 &= 0, \\ B_{z,y} \xi_4 + C_{z,y} \xi_7 + \xi_8 &= 0.\end{aligned}\quad (27)$$

Für das rhombische System hat man drei Symmetriegleichungen zwischen den Axencoordinaten zu berücksichtigen, wodurch die Zahl der gesuchten Correctionen auf fünf sinkt. Bei der vorläufigen Lage der Axen, wo  $\varphi_z = 0$ ,  $\varphi_x = \varphi_y = 90^\circ$  sind, lauten die Bedingungsgleichungen, wenn man  $z'$  mit  $x$  zusammenfallen lässt:

$$\begin{aligned}-\xi_6 + \xi_7 &= 0, \\ \xi_4 + \xi_8 &= 0, \\ -\xi_3 + \xi_5 &= 0.\end{aligned}\quad (28)$$

Diese Gleichungen gelten auch für das quadratische und das kubische Krystallsystem. Für das erstere kommt noch die Bedingung hinzu, dass  $m = 1$  ist, was zum Wegfallen der Correction  $\xi_1$  führt; für das kubische

System fällt noch die Correction  $\xi_2$  aus. Man hat also für das quadratische System vier Correctionen, und für das kubische deren drei auszurechnen.

Für das hexagonale System kann man in zweifacher Weise verfahren, je nachdem man das Bravais'sche oder das Miller'sche Axensystem wählt. Wählt man das Bravais'sche System, wobei man die Axe  $z$  im Centrum der Projection sich denkt, so kommt man zu den Nebenbedingungsgleichungen:

$$\begin{aligned}\xi_6 - \xi_7 &= 0, \\ 2\xi_4 + \xi_5 - \xi_8\sqrt{3} &= 0, \\ \xi_3 - \xi_5 &= 0, \\ \xi_2 &= 0.\end{aligned}\tag{29}$$

Das Miller'sche Coordinatensystem, symmetrisch projicirt, führt zu den Gleichungen:

$$\begin{aligned}B\xi_3 - B\xi_5 - C\xi_6 + 2C\xi_7 + C\xi_8 &= 0, \\ B\xi_4 - B\xi_5 - 2C\xi_6 + C\xi_7 + C\xi_8 &= 0, \\ \xi_1 &= 0, \\ \xi_2 &= 0.\end{aligned}\tag{30}$$

Hier sind die  $B$  und  $C$  ohne Indices geschrieben, weil der Symmetrie wegen die Beziehungen bestehen:

$$\begin{aligned}B_{yx} &= B_{xy} = B_{zx} = B_{yz} = B, \\ C_{yx} &= -C_{xy} = C_{zy} = -C_{yz} = C_{xz} = -C_{zx} = C.\end{aligned}\tag{31}$$

Man sieht, dass das Bravais'sche System für die Ausgleichung weit bequemer ist als das Miller'sche.

Nach der Ausführung der Reductionen trägt man die gefundenen Correctionen in die Symmetriebedingungsgleichungen ein und bestimmt dadurch den Werth der eliminirten Correctionen und deren mittleren Fehler nach den bekannten Regeln für die Berechnung der Fehler einer Function der mit bekannten mittleren Fehlern behafteten Grössen.

**15. Die Fehler der Indices.** Die Ausgleichung giebt uns unter anderen den mittleren Fehler  $\pm \mu$  einer Beobachtungsgleichung vom Gewichte 1, so dass man für eine Beobachtungsgleichung

$$k_i m \cos(p_i x) - h_i \cos(p_i y) = 0,\tag{32}$$

welche das Gewicht  $g$  hat,

$$k_i m \cos(p_i x) = h_i \cos(p_i y) \pm \frac{\mu}{\sqrt{g}}\tag{33}$$

schreiben kann.

Für das Verhältniss der Indices, welches allein in Betracht kommt, haben wir:

$$\frac{k_i}{h_i} = \frac{\cos(p_i y)}{m \cos(p_i x)} \left( 1 \pm \frac{\mu}{h_i \sqrt{g} \cos(p_i y)} \right).\tag{34}$$

Die Grösse

$$\nu = \pm \frac{\mu}{h_i \sqrt{g} \cos(p_i y)} \quad (35)$$

stellt den mittleren Fehler für das Verhältniss 1 dar und kann eine übersichtliche geometrische Deutung erhalten. Dazu berücksichtigen wir die Länge der Normale  $N_i$  auf die Fläche  $(h_i k_i l_i)$  aus dem Coordinatencentrum:

$$N_i = \frac{\cos(p_i y)}{k_i}.$$

Die Einführung dieses Ausdruckes in die Grösse (35) giebt

$$\pm \frac{\mu}{h_i k_i \sqrt{g} N_i}.$$

Da aber

$$\frac{1}{\sqrt{g}} = \sqrt{m^2 k_i^2 + h_i^2 + 2 m h_i k_i \cos(x, y)},$$

so ist

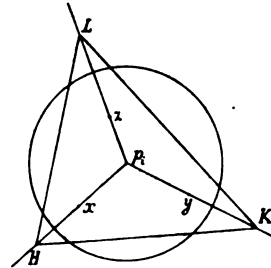
$$\frac{1}{h_i k_i \sqrt{g}} = \sqrt{\frac{m^2}{h_i^2} + \frac{1}{k_i^2} + 2 \frac{m}{h_i} \frac{1}{k_i} \cos(x, y)}.$$

Das Radical ist nichts anderes, als die Länge der Spur, welche die Fläche  $(h_i k_i l_i)$  auf der Axenebene  $xy$  zwischen diesen Axen bildet. Indem wir diese Länge mit  $s_{xy}$  bezeichnen, erhalten wir für die Grösse  $\nu$  den Ausdruck

$$\nu = \pm \frac{\mu s_{xy}}{N_i}, \quad (36)$$

welcher sich leicht construiren lässt. Man vertauscht die Ebene der sphärischen Projection so, dass der Pol  $p_i$  in das Centrum und die Axenpole in die Punkte  $x, y, z$  (Fig. 3) kommen. Man nimmt die Winkel  $(p_i x), (p_i y), (p_i z)$  und trägt auf den Geraden  $p_i x, p_i y, p_i z$  die Längen  $p_i H = \operatorname{tg}(p_i x), p_i K = \operatorname{tg}(p_i y), p_i L = \operatorname{tg}(p_i z)$  auf, indem man den Kugelradius gleich 1 annimmt; so hat man  $s_{xy}/N_i = HK, s_{yz}/N_i = KL, s_{zx}/N_i = LH$ .

Fig. 3.



Diese Construction wird unmöglich, wenn einer der Indices gleich 0 ist; in diesem Falle verliert aber auch die Frage über den Fehler dieses Verhältnisses jeden Sinn.

Aus dem Obigen ersieht man leicht, dass die Bestimmung der Indices der Flächen mit einem Fehler behaftet ist, welcher von der Lage der Fläche gegen die Axen abhängt. Die Grösse des Fehlers wächst mit der Verschiedenheit der Indices. So z. B. muss der Fehler für jede Einheit des Verhältnisses der Indices 2:1 geringer sein, als derjenige für das Indicesverhältniss 3:1. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass die Grösse

$\nu$  nicht den Fehler des Indicesverhältnisses selbst angiebt: diesen erhalten wir, indem wir  $\nu$  mit diesem Verhältnisse multipliciren. Man ersieht daraus, dass die Genauigkeit der Lage einer Fläche nicht direct durch die Genauigkeit angegeben wird, mit welcher das Verhältniss der Indices einer rationalen Zahl nahe kommt; sie wird nur durch die Genauigkeit bestimmt, mit welcher die Beobachtungsgleichungen durch die wahrscheinlichsten Werthe der Axencoordinaten befriedigt werden.

## II. Die Krystalle des unterschwefligsauren Calciums ( $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Diese Substanz wurde gewählt, weil sie äusserst gut krystallisirt und einen niedrigen Symmetriegrad besitzt. Das Krystallsystem ist jedenfalls triklin, zu welcher der beiden Klassen dieses Systemes aber die Substanz gehört, kann man bis jetzt noch nicht entscheiden: die Abwesenheit des Symmetriecentrums in manchen Krystallen kann von den zufälligen Krystallisationsbedingungen abhängen, und die Mehrzahl der von mir erhaltenen Krystalle war vollkommen centrisch-symmetrisch.

Die sehr gute Beschaffenheit der Reflexe war für meinen Zweck äusserst günstig; da die Reflexbilder auf allen Flächen sehr scharf einstellbar waren, so konnte man die Gewichte der einzelnen Reflexe als gleich betrachten, was die Messungen und Rechnungen vereinfachte. Ausserdem wird, wenn man scharf einstellbare Reflexe hat, die Discussion der Endresultate sehr erleichtert, weil nur diejenigen Fehler der Krystallbildung in Betracht kommen, welche von der unregelmässigen Lage der Flächen und nicht von der Beschaffenheit derselben abhängen, und die Schwankungen der den Krystall bestimmenden Grössen von einem Individuum zum anderen treten deutlich und unzweifelhaft hervor.

Es wurde darauf geachtet, alle Flächen eines Krystalles der Beobachtung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wurde von mir eine besondere Form des Krystallträgers erdacht, welche das Umlegen des Krystalles auf dem Theodolithgoniometer gestattete, ohne einen systematischen Fehler dabei einzuführen<sup>1)</sup>.

Das Goniometer, mit welchem alle Messungen gemacht wurden, ist ein grosses Instrument von R. Fuess, bei welchem die Kreise auf 20' geteilt sind und die Nonien die Minuten geben.

Die Krystalle wurden so orientirt, dass für die Fläche  $b(100)^2$   $\varphi = 0^\circ$  war, und die stereographische Projection der Krystalle entsprach dieser

1) Diese Zeitschr. 1902, 37, 50.

2) Siehe P. Groth, Physikalische Krystallographie u.s.w., 3. Aufl., 1895, S. 338.



Orientirung, so dass der Pol  $b(010)$  im Centrum der Projection sich befand. Der erste Meridian wurde dabei durch den Pol  $q(011)$  gelegt.

Entsprechend dieser Orientirung wurden für die Berechnung der Correctionen folgende angenäherte Werthe angenommen:

$$\begin{array}{ll} \varphi_x' = 90^\circ, & \lambda_x' = 270^\circ, \\ \varphi_y' = 17\frac{1}{2}, & \lambda_y' = 8\frac{1}{2} = \lambda_z', \\ \varphi_z' = 90, & \lambda_z' = 8\frac{1}{2} = \lambda_y'. \\ m = 0,785 & n = 1,522. \end{array}$$

Die folgenden zwölf Tabellen enthalten alle Rechnungen, welche für alle Krystalle gelten, an denen die aufgezählten Flächen mit ihren Gegenflächen sich beobachten liessen.

Tabelle I stellt die Winkel zusammen, welche die Pole der Flächen mit den Punkten  $x, x', x''; y, y', y''; z, z'$  und  $z''$  bilden. Diese Winkel wurden mit dem stereographischen Netze gemessen. Die Genauigkeit der Messung erreicht  $30'$ . Die Winkel übertreffen nicht die Grösse von  $90^\circ$ , weil für die stumpfen Winkel ihre Ergänzungen zu  $180^\circ$  mit dem Vorzeichen — eingesetzt sind.

Tabelle II enthält die den obigen Winkeln entsprechenden Cosinus, das Vorzeichen aber entspricht nicht dem Cosinus, sondern dem Producte von diesem Cosinus mit dem entsprechenden Index der Fläche. Z. B. für die Fläche  $(\bar{1}11)$  ist  $A_{i,x} = \cos(180 - 37) = -\cos 37 = -0,799$ ; in die Tabelle ist aber  $+0,799$  eingesetzt, entsprechend dem negativen Vorzeichen des ersten Index.

Es muss noch bemerkt werden, dass die Grössen der Cosinus und überhaupt die Grössen, welche in allen folgenden Tabellen enthalten sind, Tab. III ausgenommen, der Bequemlichkeit halber mit 1000 multiplicirt sind.

In der Tab. III sind die Quadratwurzeln aus den Positionsgewichten zusammengestellt. Die Positionsgewichte selbst wurden durch Construction ermittelt.

Aus den Grössen der Tabelle II, multiplicirt mit den Positionsgewichten, aus den Indices der Flächen und aus den angenäherten Werthen von  $m$  und  $n$  wurden die Coëfficienten der Beobachtungsgleichungen berechnet, welche die Tabelle IV bilden.

Die Tabellen V—XII enthalten die Summanden der Coëfficienten der Normalgleichungen. Um diese Coëfficienten selbst zu erhalten, braucht man nur die den am Krystalle vorhandenen Flächen entsprechenden Zahlen einer und derselben Columnne zu summiren.

Es bleibt nun übrig, die Grössen  $a_{gk}$  zu berechnen, was für jeden Krystall besonders geschehen muss.

## I.

	$x$	$x'$	$x''$	$y$	$y'$	$y''$	$z$	$z'$	$z''$
(100)	$84\frac{1}{2}^0$	$90^0$	$84\frac{1}{2}^0$	$90^0$	$90^0$	$-0^0$	$90^0$	$90^0$	$-0^0$
(010)	90	— 0	90	$47\frac{1}{2}$	$-72\frac{1}{2}$	90	90	— 0	90
(00 $\bar{1}$ )	90	— 73	— 17	90	— 8	82	— 49	— 73	82
(111)	43	— 64	64	55	77	$-37\frac{1}{2}$	68	— 64	$-37\frac{1}{2}$
( $\bar{1}$ 11)	— 37	$-58\frac{1}{2}$	$72\frac{1}{2}$	52	76	$44\frac{1}{2}$	$65\frac{1}{2}$	$-58\frac{1}{2}$	$44\frac{1}{2}$
(110)	40	— 54	$83\frac{1}{2}$	53	— 79	— 39	90	— 54	— 39
(011)	90	$-38\frac{1}{2}$	$54\frac{1}{2}$	22	$68\frac{1}{2}$	— 85	52	$-38\frac{1}{2}$	— 85
( $\bar{1}$ 10)	— 40	— 54	$-83\frac{1}{2}$	53	— 79	39	90	— 54	39
( $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ )	$-34\frac{1}{2}$	$-82\frac{1}{2}$	$-56\frac{1}{2}$	90	$-63\frac{1}{2}$	$26\frac{1}{2}$	— 65	$-82\frac{1}{2}$	$26\frac{1}{2}$
(10 $\bar{1}$ )	$24\frac{1}{2}$	— 84	— 70	90	$-60\frac{1}{2}$	$-29\frac{1}{2}$	— 62	— 84	$-29\frac{1}{2}$
( $\bar{1}$ 12)	$-45\frac{1}{2}$	$-69\frac{1}{2}$	$54\frac{1}{2}$	57	54	53	$43\frac{1}{2}$	$-69\frac{1}{2}$	53
(012)	90	$-64\frac{1}{2}$	$25\frac{1}{2}$	47	$43\frac{1}{2}$	$-82\frac{1}{2}$	27	$-64\frac{1}{2}$	$-82\frac{1}{2}$
(10 $\bar{2}$ )	$43\frac{1}{2}$	— 76	$-49\frac{1}{2}$	90	$-38\frac{1}{2}$	$-54\frac{1}{2}$	— 42	— 76	$-54\frac{1}{2}$

## II.

	$A_{ix}$	$B_{ix}$	$C_{ix}$	$A_{iy}$	$B_{iy}$	$C_{iy}$	$A_{iz}$	$B_{iz}$	$C_{iz}$
(100)	989	0	448	0	0	— 1000	0	0	— 1000
(010)	0	— 1000	0	954	— 304	0	0	— 1000	0
(00 $\bar{1}$ )	0	— 292	— 956	0	— 990	439	945	292	— 439
(111)	734	— 489	485	574	225	— 793	375	— 485	— 793
( $\bar{1}$ 11)	799	522	— 304	646	242	749	445	— 522	749
(110)	766	— 629	413	602	— 494	— 777	0	— 629	— 777
(011)	0	— 783	622	927	366	— 87	646	— 783	— 87
( $\bar{1}$ 10)	766	629	413	602	— 494	777	0	— 629	777
( $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ )	824	430	552	0	446	895	423	430	— 895
(10 $\bar{1}$ )	930	— 456	— 342	0	— 492	— 870	469	456	870
( $\bar{1}$ 12)	704	350	— 622	545	588	602	725	— 342	602
(012)	0	— 430	903	682	725	— 430	894	— 430	— 430
(10 $\bar{2}$ )	725	— 242	— 649	0	— 783	— 622	743	242	622

## III.

(100)	$\frac{1,000}{1,000}$	(010)	$\frac{1,000}{1,000}$	(00 $\bar{1}$ )	$\frac{1,000}{1,000}$	(111)	$\frac{0,769}{0,649}$	( $\bar{1}$ 11)	$\frac{0,843}{0,649}$
(110)	$\frac{1,000}{0,769}$	(011)	$\frac{1,000}{0,649}$	( $\bar{1}$ 10)	$\frac{1,000}{0,843}$	( $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ )	$\frac{1,000}{0,552}$	(10 $\bar{1}$ )	$\frac{1,000}{0,625}$
		( $\bar{1}$ 12)	$\frac{0,843}{0,474}$	(012)	$\frac{1,000}{0,474}$	(10 $\bar{2}$ )	$\frac{1,000}{0,497}$		

## IV.

	$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_3$	$\xi_4$	$\xi_5$	$\xi_6$	$\xi_7$	$\xi_8$
(100) {							-1000	
(010) {			-1000		-1000			-1000
(001) {				-990			+139	
(111) {	+562		-292	-173		-956	+610	
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) {	-649	-243	-292	+146	+479	+292	-515	+783
( $\bar{1}\bar{1}1$ ) {		-269	-333	+197		+192	+609	
(110) {	+589			+157	+515		+486	-740
(011) {			-629					-777
( $\bar{1}\bar{1}0$ ) {			-473	+147		+375	+597	
(101) {		-400	-783			+622		
( $\bar{1}01$ ) {			+237	+774			-56	+86
(10 $\bar{1}$ ) {				-629				+777
( $\bar{1}0\bar{1}$ ) {	-623		-402	-155		-72	+632	
( $\bar{1}0\bar{1}$ ) {			-446				+895	
(10 $\bar{1}$ ) {	+455	-233	+56		-109	+239		+752
( $\bar{1}0\bar{1}$ ) {			-492				-870	
(10 $\bar{1}$ ) {	-581	+293	+76		+148	+167		+827
( $\bar{1}12$ ) {	-570		-223	+478		+397	+489	
(112) {		-343		+557	+246		+574	-434
(012) {			-430			+903		
(102) {		-422		+687	+340		-123	+94
( $\bar{1}0\bar{2}$ ) {			-783				-622	
( $\bar{1}0\bar{2}$ ) {	-721	+369	+189		+183	+506		+474

## V.

	$a_{11}$	$a_{21}$	$a_{31}$	$a_{41}$	$a_{51}$	$a_{61}$	$a_{71}$	$a_{81}$
(111) {	+346		-164	-97		+164	+343	
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) {	+421		+216	-128		-125	-395	
(110) {	+347		-278	+86		+221	+352	
( $\bar{1}\bar{1}0$ ) {	+388		+250	+96		+45	+394	
( $\bar{1}0\bar{1}$ ) {	+207	-106	+25		-49	+109		+342
(10 $\bar{1}$ ) {	+337	-170	-44		-86	-97		-480
( $\bar{1}12$ ) {	+325		+127	-272		-226	-279	
(102) {								
( $\bar{1}0\bar{2}$ ) {	+520	-266	-136		-132	-365		-339

## VI.

	$a_{22}$	$a_{32}$	$a_{42}$	$a_{52}$	$a_{62}$	$a_{72}$	$a_{82}$
(111) {	+ 59		— 35	—116		+125	—190
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) {	+ 72		— 42	—138		—134	+199
(011) {	+160		— 95	—310		+ 22	— 34
( $\bar{1}0\bar{1}$ ) {	+ 54	— 13		+ 25	— 56		—175
(10 $\bar{1}$ ) {	+ 86	+ 22		+ 43	+ 49		+242
( $\bar{1}\bar{1}2$ ) {	+118		—191	— 84		—196	+149
(012) {	+178		—290	—134		+ 52	— 40
(10 $\bar{2}$ ) {	+136	+ 70		+ 67	+187		+174

## VII.

	$a_{33}$	$a_{43}$	$a_{53}$	$a_{63}$	$a_{73}$	$a_{83}$
(010) {	+1000					
(001) {	+ 85			+279		
(111) {	+ 85	+ 50		— 85	—178	
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) {	+ 111	— 66		— 64	—203	
(110) {	+ 224	— 69		—177	—282	
(011) {	+ 603			—487		
( $\bar{1}\bar{1}0$ ) {	+ 162	+ 62		+ 29	—254	
( $\bar{1}0\bar{1}$ ) {	+ 3		— 6	+ 13		+42
(10 $\bar{1}$ ) {	+ 6		+11	+ 13		+63
( $\bar{1}\bar{1}2$ ) {	+ 50	—151		— 88	—109	
(012) {	+ 185			—388		
(10 $\bar{2}$ ) {	+ 35		+34	+ 96		+89

VIII.						IX.			
	$a_{44}$	$a_{54}$	$a_{64}$	$a_{74}$	$a_{84}$	$a_{45}$	$a_{65}$	$a_{75}$	$a_{85}$
$(010)$						+1000			
$(00\bar{1})$						+980			
$(111)$	+ 30 + 24	+ 70	- 50	-105 - 75	+114	+229			-247 +375
$(\bar{1}11)$	+ 19 + 25	+ 84	+ 38	+120 + 76	-116	+265			+250 -384
$(110)$	+ 22			+ 55 + 88			+396		
$(011)$	+ 56	+183			- 43 + 20	+599			- 43 + 66
$(\bar{1}10)$	+ 24			+ 11 - 98			+396		
$(\bar{1}0\bar{1})$	+199				-399			+ 12 -26	- 82
$(10\bar{1})$	+242				+428			+ 22 +25	+122
$(\bar{1}12)$	+228 +310	+137	+190	+234 +318	-242	+ 60			+140 -107
$(012)$	+472	+213			- 84 + 64	+ 96			- 38 + 29
$(10\bar{2})$	+613				+487			+ 33 +92	
						+ 33 +92			+ 86

X.			XI.		XII.	
	$a_{66}$	$a_{76}$	$a_{86}$	$a_{77}$	$a_{87}$	$a_{88}$
(100)	{			+1000		+1000
(010)		{				
(001)	{		+914		+ 19	
(111)		{	+ 85	+178	+372	
(111)	{				+265	-403
(111)		{	+ 37	+117	+371	
(110)	{				+236	-360
(110)		{	+141	+224		
(011)	{		+387		+356	
(110)		{			+ 3	- 5
(110)	{		+ 5	- 45		
					+399	

	$a_{66}$	$a_{76}$	$a_{86}$	$a_{77}$	$a_{87}$	$a_{88}$
(101) {	+ 57		+180	+801		+565
(101) {	+ 28		+138	+757		+684
(112) {	+158	+194		+239		
				+326	-248	+188
(012) {	+845			+ 15	- 44	+ 88
(102) {	+256		+238	+387		+222

Jetzt wollen wir die Berechnung eines einzelnen Krystalles beispielsweise anführen.

#### Krystall II.

##### 1) Resultate der Messungen.

	$\varphi$	$\lambda$		$\varphi$	$\lambda$
(010)	0°19'	—	(101)	—82°18'	303°44'
(110)	51 9	278°22'	(101)	—81 27	69 30
(110)	50 43	98 23	(001)	—72 48	359 58
(111)	58 5	69 23	(111)	—64 23	123 37
(112)	69 22	47 56	(111)	—58 4	249 27
(001)	72 42	179 55	(110)	—54 9	98 23
(101)	84 32	249 30	(110)	—50 42	278 28
(100)	89 55	98 16	(011)	—38 18	179 27
(100)	90 11	278 27	(010)	— 0 0	—

2) Aus diesen Messungen wurden für jede Fläche die Grössen  $A_{ix}$ ,  $A_{iy}$  und  $A_{iz}$  berechnet und zwar nach den folgenden Formeln:

$$\begin{aligned} A_{ix} &= \sin \varphi_i \cos (\lambda_i - \lambda_x'), \\ A_{iy} &= \cos \varphi_i \cos \varphi_y' + \sin \varphi_y' A_{iz}, \\ A_{iz} &= \sin \varphi_i \cos (\lambda_i - \lambda_z'). \end{aligned}$$

Die so erhaltenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

#### XIII.

	$A_{ix}$	$A_{iy}$	$A_{iz}$
(010)	+0,00549	+0,95327	—0,00443
(010)	±0,00000	+0,95372	±0,00000
(110)	+0,77050	+0,59774	—0,00184
(110)	+0,77046	+0,59778	—0,00159
(110)	—0,76574	+0,60433	+0,00158
(110)	—0,76540	+0,60488	+0,00270
(111)	—0,79446	+0,62842	+0,41303
(111)	—0,79466	+0,62837	+0,41208
(112)	—0,69475	+0,55344	+0,72284

	$A_{ix}$	$A_{iy}$	$A_{iz}$
(00 $\bar{1}$ )	—0,00138	—0,00028	—0,94407
(001)	—0,00055	—0,00206	—0,94470
(10 $\bar{1}$ )	+0,92646	—0,00378	—0,47952
( $\bar{1}$ 01)	+0,92626	—0,00238	—0,47942
(100)	+0,98943	—0,00331	—0,00087
( $\bar{1}$ 00)	+0,98964	—0,00261	—0,00407
( $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ )	—0,82413	+0,00075	—0,42246
(111)	+0,73103	+0,56883	+0,38261
(011)	+0,00595	+0,93251	+0,61206

Die Vorzeichen der Grössen  $A_{ix}$ ,  $A_{iy}$  und  $A_{iz}$  für die Gegenflächen sind entgegengesetzt genommen (siehe § 13).

3) Wir kommen nun zu der Berechnung der Grössen  $l$  der Beobachtungsgleichungen, welche aus den Werthen  $A_{ix}$ ,  $A_{iy}$  und  $A_{iz}$  ermittelt werden. Die Tabelle XIV giebt diese Grössen multiplicirt mit den Quadratwurzeln der Positionsgewichte.

XIV.				
	$l'$	$l''$		
(010)	—0,00549	+0,00443	(00 $\bar{1}$ )	+0,00028
(0 $\bar{1}$ 0)	+0,00000	+0,00000	(001)	+0,00206
(110)	+0,00481	—0,00549	(101)	+0,00378
( $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	+0,00159	—0,00541	( $\bar{1}$ 01)	+0,00238
( $\bar{1}$ 10)	—0,00158	—0,00262	(100)	+0,00331
(1 $\bar{1}$ 0)	—0,00270	—0,00328	( $\bar{1}$ 00)	+0,00261
( $\bar{1}$ 11)	—0,00388	+0,00044	( $\bar{1}$ 12)	—0,00655
(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ )	—0,00371	—0,00077	(111)	—0,00387
( $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ )	—0,00075	—0,00218	(011)	—0,00595

4) Nun werden die Coëfficienten für die Normalgleichungen gebildet. Alle Coëfficienten der Zeilen 1 bis 8 einschliesslich werden durch Summiren der entsprechenden Zahlen der Tabellen V—XII gebildet; was die Zahlen  $a_{91}$  . . . . .  $a_{98}$  betrifft, so werden sie aus den Zahlen der Tabellen IV und XIV gebildet. Jede Zahl  $l'$  resp.  $l''$  multiplicirt man mit der entsprechenden Zahl einer Columnne der Tabelle IV, und alle einer und derselben Columnne entsprechenden Zahlen werden summirt.

5) Endlich erhält man die Zahl  $a_{99}$  durch Summiren aller Quadrate von  $l'$  und  $l''$ .

6) Die so erhaltenen Zahlen bilden das Zahlensystem der ersten Reduction. Sie sind in dem nachstehenden dreieckigen Schema fett gedruckt. Die für die Reductionen dienenden Zahlen, ausser den Zahlen des ersten Systems, sind in den nachstehenden Reductionstabellen mit gewöhnlichen Ziffern, die Resultate der Reduction cursiv und das Endresultat der gesammten Reductionen fett gedruckt.

## 1. Reduction.

**+3,834**

**—0,446+0,707**

— 54

+ 0,656

**+0,276+0,031+4,322**

+ 32— 20

+ 0,063+4,302

**—0,261—0,405+0,247+3,468**

— 30+ 49— 48

— 0,435—0,228+3,450

**—0,221—0,675+0,016+0,552+4,158**

— 26+ 46— 45— 43

— 0,701+0,032+0,537+4,145

**+0,135+0,042—0,800+0,348—0,076+3,185**

+ 46— 40+ 9+ 8— 5

+ 0,058—0,810+0,357—0,068—3,180

**—0,810—0,311—1,765+0,912+0,350+0,964+8,283**

— 94+ 58— 55— 47+ 28— 474

— 0,405—1,707+0,857+0,303+0,992+8,112

**—0,618+0,632+0,168—0,340—0,266+0,318—1,376+6,881**

— 72+ 44— 42— 35+ 22— 430— 99

+ 0,560+0,212+0,382—0,301+0,340—1,506+6,782

**+0,368+0,183+2,498—1,185—0,331—1,756—3,357—0,956+3,453**

+ 43— 26+ 25+ 24— 43+ 78+ 59— 35

+ 0,226+2,472—1,160—0,310—1,769—3,279—0,897+3,418

— 0,116+0,072—0,068—0,058+0,035—0,211—0,161+0,096—0,261

+ 2,257—0,242+4,499+2,842+3,507+2,360+2,890+4,443—4,088

+ 262— 462+ 453+ 434— 79+ 476+ 363— 217

+ 0,020+4,337+2,965+3,638+2,284+3,366+4,806—4,300



2. Reduction.

$$+0,656$$

$$\begin{aligned}
 &+0,063+4,302 \\
 &\quad - \quad 6 \\
 &\quad +4,296 \\
 &-0,435-0,228+3,450 \\
 &\quad + \quad 42- \quad 288 \\
 &\quad -0,186+3,162 \\
 &-0,704+0,032+0,537+4,445 \\
 &\quad + \quad 67- \quad 465- \quad 750 \\
 &\quad +0,099+0,072+3,395 \\
 &+0,058-0,840+0,357-0,068^*+3,180 \\
 &\quad - \quad 5+ \quad 38+ \quad 62- \quad 5 \\
 &\quad -0,815+0,395+0,130+3,175 \\
 &-0,405-1,707+0,857+0,303+0,992+8,442 \\
 &\quad + \quad 39- \quad 268- \quad 433+ \quad 36- \quad 250 \\
 &\quad -1,668+0,589-0,130+1,028+7,862 \\
 &+0,560+0,242-0,382-0,304+0,340-1,506+6,782 \\
 &\quad - \quad 54+ \quad 374+ \quad 599- \quad 249+ \quad 345- \quad 478 \\
 &\quad +0,158-0,011+0,298+0,291-1,161+6,304 \\
 &+0,226+2,472-1,160-0,340-1,769-3,279-0,897+3,418 \\
 &\quad - \quad 22+ \quad 150+ \quad 242- \quad 20+ \quad 139- \quad 193- \quad 78 \\
 &\quad +2,450-1,010-0,068-1,789-3,140-1,090+3,340 \\
 &-0,446+0,072-0,068-0,058+0,035-0,244-0,164+0,096-0,261 \\
 &\quad + \quad 44- \quad 77- \quad 124+ \quad 40- \quad 74+ \quad 99+ \quad 40- \quad 20 \\
 &\quad +0,083-0,145-0,182+0,045-0,282-0,062+0,136-0,281 \\
 &+0,096-0,663-1,068+0,088-0,617+0,854+0,344-0,177-1,524
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+0,022+4,337+2,996+3,637+2,284+3,367+4,808-1,299 \\
 &-0,094+4,409+2,928+3,579+2,346+3,156+4,647-1,203 \\
 &\quad + \quad 9- \quad 62- \quad 100+ \quad 8- \quad 58+ \quad 80+ \quad 32 \\
 &\hline
 &+4,448+2,866+3,479+2,324+3,098+4,727-1,171
 \end{aligned}$$

## 3. Reduction.

$$+4,296$$

$$+0,186+3,162$$

$$- 8$$

$$+3,154$$

$$+0,099+0,072+3,395$$

$$+ 4 - 2$$

$$+0,076+3,393$$

$$-0,815+0,395+0,130+3,175$$

$$- 35 + 19 - 154$$

$$+0,360+0,013+3,021$$

$$-1,668+0,589-0,130+1,028+7,862$$

$$- 72 + 38 - 315 - 647$$

$$+0,517-0,092+0,713+7,215$$

$$+0,158-0,044+0,298+0,294-1,161+6,304$$

$$+ 7 - 4 + 30 + 64 - 6$$

$$-0,004+0,294+0,321-1,100+6,298$$

$$+2,450-1,040-0,068-1,789-3,140-1,090+3,340$$

$$+ 106 - 56 + 463 + 954 - 90 - 1,396$$

$$-0,904-0,124-1,326-2,189-1,180+1,944$$

$$+0,083-0,145-0,182+0,045-0,282-0,062+0,136-0,284$$

$$+ 3 - 2 + 16 + 32 - 3 - 47 - 2$$

$$-0,142-0,184+0,061-0,250-0,065+0,089-0,283$$

$$+0,096-0,663-1,068+0,088-0,647+0,854+0,344-0,177-1,524$$

$$+ 4 - 2 + 18 + 37 - 3 - 55 - 2$$

$$- 0,659-1,070+0,106-0,580+0,851+0,289 - 1,526$$

$$-0,043+0,023-0,189-0,388+0,037+0,570+0,019+0,022-0,232$$

$$+4,447+2,866+2,614^2+2,460^3+3,098+4,727-1,174$$

$$+4,543+2,203+2,444 +2,442 +2,484+5,584-0,827$$

$$+ 194 - 104 + 853 + 1,754 - 167 - 2,572$$

$$+2,297+2,207 +2,265 +4,232+5,444-3,299$$

$$1) -0,006.$$

$$2) +3,479.$$

$$3) 2,324. \quad \text{Corrigirt.}$$

4. Reduction.

$$+3,154$$

$$+0,076+3,393$$

$$- 2$$

$$+3,391$$

$$+0,360+0,013+3,021$$

$$- 9 - 41$$

$$+0,004+2,980$$

$$+0,517-0,092+0,713+7,215$$

$$- 12 - 59 - 85$$

$$-0,104+0,654+7,130$$

$$-0,004+0,294+0,321-1,100+6,298$$

$$+ 0 + 0 + 1 - 0$$

$$+0,294+0,321-1,099+6,298$$

$$-0,904-0,124-1,326-2,189-1,180+1,944$$

$$+ 22 + 103 + 148 - 1 - 259$$

$$-0,102-1,223-2,041-1,181+1,685$$

$$-0,142-0,184+0,061-0,250-0,065+0,089-0,283$$

$$+ 3 + 16 + 23 - 0 - 41 + 6$$

$$-0,181+0,077-0,227-0,065+0,048-0,289$$

$$-0,659-1,070+0,106-0,580+0,851+0,289 \quad -1,526$$

$$+ 16 + 75 + 108 - 1 - 189 \quad -138$$

$$-1,054+0,181-0,472+0,850+0,100 \quad -1,664$$

$$-0,043+0,023-0,189-0,388+0,037+0,570 \quad -0,232$$

$$+ 1 + 5 + 7 - 0 - 12 \quad -0$$

$$+0,024-0,184-0,381+0,037+0,558 \quad -0,232$$

$$+0,024+0,114+0,164-0,001-0,287-0,045-0,209-0,014-0,317$$

$$+2,398+2,306+3,269+4,234+5,415-3,401$$

$$+2,355+2,229+2,080+2,846+5,452-2,831$$

$$- 56 - 268 - 286 - 2 + 676$$

$$+2,273+2,212+2,460+5,454-2,155$$

## 5. Reduction.

$$+3,394$$

$$+0,004+2,980$$

$$- 0$$

$$+2,980$$

$$-0,404+0,654+7,130$$

$$+ 0 - 3$$

$$+0,654+7,127$$

$$+0,294+0,321-1,099+6,298$$

$$- 0 + 9 - 25$$

$$+0,321-1,090+6,273$$

$$-0,402-1,223-2,044-1,184+1,685$$

$$+ 0 - 3 + 9 - 3$$

$$-1,223-2,044-1,172+1,682$$

$$-0,481+0,077-0,227-0,065+0,048-0,289$$

$$+ 0 - 5 + 16 - 5 - 10$$

$$+0,077-0,232-0,049+0,043-0,299$$

$$-1,054+0,181-0,472+0,850+0,100$$

$$-1,664$$

$$+ 1 - 32 + 92 - 32$$

$$- 226$$

$$+0,182-0,504+0,942+0,068$$

$$-1,890$$

$$+0,024-0,184-0,384+0,037+0,558$$

$$-0,232$$

$$+ 0 + 1 - 2 + 1$$

$$- 0$$

$$-0,184-0,380+0,035+0,559$$

$$-0,232$$

$$+0,024+0,114+0,164-0,004-0,287$$

$$-0,347$$

$$- 0 + 1 - 2 + 1$$

$$- 0$$

$$+0,114+0,165-0,003-0,286$$

$$- 0,317$$

$$+0,001-0,031+0,087-0,030-0,053-0,313+0,007+0,007-0,295$$

$$+2,272+2,810+3,460+5,455-2,156$$

$$+2,296+2,924+3,624+5,454-2,443$$

$$- 2 + 71 - 200 + 69$$

$$+2,922+3,695+5,254-2,374$$

6. Reduction.

$$+2,980$$

$$+0,654+7,427$$

$$-143$$

$$+6,984$$

$$+0,324-1,090+6,273$$

$$-70-35$$

$$-1,160+6,238$$

$$-1,223-2,044-1,172+1,682$$

$$+268+132-501$$

$$-1,776-1,040+1,181$$

$$+0,077-0,232-0,049+0,043-0,299$$

$$-17-8+32-2$$

$$-0,249-0,057+0,075-0,301$$

$$+0,182-0,504+0,942+0,068 \quad -1,890$$

$$-40-20+75 \quad -4$$

$$-0,544+0,922+0,143 \quad -1,891$$

$$-0,184-0,380+0,035+0,559 \quad -0,232$$

$$+40+20-75 \quad -44$$

$$-0,340+0,055+0,484 \quad -0,243$$

$$+0,144+0,165-0,003-0,286 \quad -0,347$$

$$-25-12+47 \quad -4$$

$$+0,140-0,015-0,239 \quad -0,321$$

$$+0,004-0,034+0,087-0,030 \quad -0,295$$

$$-0-0+0 \quad -0$$

$$-0,031+0,087-0,030 \quad -0,295$$

$$+0,219+0,108-0,410+0,026+0,061-0,061+0,038+0, \quad -0,335$$

$$+2,921+3,696+5,256-2,373$$

$$+2,922+3,665+5,343-2,400$$

$$-640-345+1,198$$

$$+3,025+5,028-1,202$$

## 7. Reduction.

 $+6,984$ 
 $-1,160+6,238$ 
 $-192$ 
 $+6,045$ 
 $-1,776-1,040+1,184$ 
 $-295-454$ 
 $-1,335+0,730$ 
 $-0,249-0,057+0,075-0,304$ 
 $-44-63-12$ 
 $-0,098+0,012-0,313$ 
 $-0,544+0,922+0,143 \quad -1,894$ 
 $-90-138 \quad -3$ 
 $+0,832+0,005 \quad -1,894$ 
 $-0,340+0,055+0,484 \quad -0,243$ 
 $-56-86 \quad -16$ 
 $-0,001+0,398 \quad -0,259$ 
 $+0,440-0,045-0,239 \quad -0,321$ 
 $+23+35 \quad -3$ 
 $+0,008-0,204 \quad -0,324$ 
 $-0,031+0,087-0,030 \quad -0,295$ 
 $-5-8 \quad -0$ 
 $+0,082-0,038 \quad -0,295$ 
 $+0,249+0,108-0,440 \quad -0,335$ 
 $+36+56 \quad -69$ 
 $+0,144-0,354 \quad -0,404$ 
 $-0,166-0,254-0,036-0,071-0,049-0,020-0,004+0,031-0,143$ 
 $+3,024+5,030-1,202$ 
 $+3,248+5,138-1,642$ 
 $+538+824$ 
 $+5,676-0,788$

8. Reduction.

+6,046

—1,335+0,730

— 295

+0,435

—0,098+0,042—0,343

— 22—0,002

—0,010—0,315

+0,832+0,005 —1,894

+ 484 —0,444

+0,189 —2,08

—0,004+0,398 —0,259

— 0 —0,000

+0,398 —0,259

+0,008—0,204 —0,324

+ 2 —0,000

—0,202 —0,324

+0,082—0,038 —0,295

+ 48 —0,000

—0,020 —0,295

+0,444—0,354 —0,404

+ 32 —0,003

—0,322 —0,407

—0,166—0,254 —0,443

— 37 —0,005

—0,291 —0,148

—0,221—0,016+0,137—0,000+0,001+0,013+0,011—0,027—0,166

—0,221 —0,166

+5,678—0,786

+5,543—1,040

+1,248

-----  
+0,478 (+0,477)

Unterhalb jeder Reduction ist die Controlrechnung hinzugefügt. In der Reduction 2 wurde absichtlich ein Fehler gemacht, nämlich in der mit \* bezeichneten Stelle. Dieser Fehler wurde in den Controlsummen der dritten Reduction 3,614 und 2,460 entdeckt, welche Zahlen nicht mit den Controlzahlen 3,479 und 2,324 der zweiten Reduction zusammenfallen. Das lässt unmittelbar den Fehler entdecken, welcher in der Zahl stecken muss, die auf dem Durchschnitte der Summandenreihen, deren Summen 3,614 und 2,460 sind, sich befindet, d. h. in der Zahl 0,130. Wir sehen dann sofort, dass in der zweiten Reduction die Zahlen  $-0,068$  und  $+0,062$  falsch addirt wurden. Nachdem wir die richtige Summe  $-0,006$  statt  $+0,130$  eingetragen haben, erhalten wir statt 3,614 und 2,460 die Zahlen 3,479 und 2,324, welche mit den Controlzahlen der zweiten Reduction ganz übereinstimmen.

Die nachstehende Tabelle stellt noch eine Art Controle dar, eine Controlreduction der Summen der Zahlen des ersten Systems. Als Endresultat muss man die Zahl  $a_{11.8}$  bekommen. Man erhält  $+0,431$ , was in den Grenzen der Rechnungsfehler der Zahl  $a_{11.8}$  d. h.  $+0,435$  gleich ist.

$$\begin{array}{r}
 +2,257-0,242+4,499+2,842+3,507+2,360+2,890+4,443-1,083 \text{ I} \\
 + 262- 162+ 153+ 131- 79+ 476+ 363- 217 \\
 \hline
 +0,020+4,337+2,995+3,638+2,281+3,366+4,806-1,300 \text{ II} \\
 - 2+ 13+ 21- 2+ 12- 17- 7 \\
 \hline
 +4,335+3,008+3,659+2,279+3,378+4,789-1,307 \text{ III} \\
 + 186- 100+ 819+1,682- 160-2,471 \\
 \hline
 +3,194+3,559+3,098+5,060+4,629-3,778 \text{ IV} \\
 - 77- 364- 524+ 3+ 917 \\
 \hline
 +3,482+2,734+4,536+4,632-2,861 \text{ V} \\
 - 3+ 108- 303+ 104 \\
 \hline
 +2,731+4,644+4,329-2,757 \text{ VI} \\
 - 598- 295+1,120 \\
 \hline
 +4,046+4,034-1,637 \text{ VII} \\
 + 672+1,028 \\
 \hline
 +4,706-0,609 \text{ VIII} \\
 +1,040 \\
 \hline
 +0,431
 \end{array}$$

7) Die in der zweiten Columnne und in der Diagonale der achten Reduction fettgedruckten Zahlen sind die Ergebnisse der ganzen Reduction. Die Zahlen der zweiten Columnne müssen, von  $-0,010$  abwärts, mit 100 dividirt werden, entsprechend der Multiplication der Zahlen  $a_{91}$ ,  $a_{92}$ ,  $a_{93}$ , ...  $a_{98}$  vor der Reduction mit 100, und die Zahl 0,435 muss mit 100<sup>2</sup> dividirt werden.



Die Zahl  $0,435 \times 10^{-4}$  dient zur Berechnung der mittleren Fehler  $\mu$  der einzelnen Beobachtungsgleichung mit dem Gewichte 1:

$$\mu = \pm \sqrt{\frac{0,435 \times 10^{-4}}{28}} = \pm 0,00425.$$

Die Zahl 28 im Nenner ist die Anzahl der Beobachtungsgleichungen (= 36) vermindert um die Anzahl der veränderlichen  $\xi$  (= 8).

Die übrigen Zahlen der zweiten Columnne geben die Correctionen an:

$$\begin{array}{ll} \xi_1 = -0,00010 & \xi_5 = -0,00020 \\ \xi_2 = +0,00189 & \xi_6 = -0,00322 \\ \xi_3 = +0,00398 & \xi_7 = -0,00294 \\ \xi_4 = -0,00202 & \xi_8 = -0,00224. \end{array}$$

Die Zahlen der Diagonale von  $-0,345$  an führen zu den mittleren Fehlern der Correctionen  $\xi$ :

$$\begin{array}{ll} \delta \xi_1 = \pm \mu \sqrt{345} = \pm 0,00070 & \delta \xi_5 = \pm \mu \sqrt{295} = \pm 0,00068 \\ \delta \xi_2 = \pm \mu \sqrt{208} = \pm 0,00179 & \delta \xi_6 = \pm \mu \sqrt{407} = \pm 0,00080 \\ \delta \xi_3 = \pm \mu \sqrt{259} = \pm 0,00064 & \delta \xi_7 = \pm \mu \sqrt{148} = \pm 0,00048 \\ \delta \xi_4 = \pm \mu \sqrt{324} = \pm 0,00071 & \delta \xi_8 = \pm \mu \sqrt{166} = \pm 0,00049. \end{array}$$

Die Relation (23) Seite 18 giebt noch eine Prüfung der Reductionen.

Die Summe

$$a_{01}\xi_1 + a_{02}\xi_2 + \dots + a_{08}\xi_8$$

ist in unserem Falle gleich 3,025.

Ziehen wir sie von der Zahl  $a_{00}$ , d. h. von 3,453 ab, so erhalten wir die Differenz 0,428, welche theoretisch der Grösse  $a_{11,8}$ , d. h. 0,435, gleich sein muss. Die Ungenauigkeiten der Rechnung, welche die letzte Stelle bedeutend beeinflussen können, rufen einen Unterschied zwischen dieser Differenz und der Grösse  $a_{11,8}$  hervor, welche in unserem Falle nur 0,007 beträgt. Das Resultat der Prüfung ist daher ganz befriedigend.

Die Correctionen  $\xi_3$  bis  $\xi_8$  werden im Bogenmaass erhalten. Um sie in Minuten auszudrücken, identificirt man sie, wegen ihrer Kleinheit, mit dem Sinus und sucht einfach den entsprechenden Winkel in den Tafeln auf. Was die Correctionen  $\xi_6$ ,  $\xi_7$  und  $\xi_8$  betrifft, so müssen sie noch durch den Sinus der entsprechenden Polardistanz  $\varphi$  dividirt werden. Berücksichtigt man das alles, so erhält man die Correctionen, in Minuten ausgedrückt:

$$\begin{array}{ll} d\varphi_x = \xi_3 = + 44' & d\lambda_x = \xi_4/\sin \varphi_x = - 11' \\ d\varphi_y = \xi_4 = - 6 & d\lambda_y = \xi_5/\sin \varphi_y = - 33 \\ d\varphi_z = \xi_5 = - 4 & d\lambda_z = \xi_6/\sin \varphi_z = - 8. \end{array}$$

Die corrigirten, wahrscheinlichsten Grössen, welche den berechneten Krystall bestimmen, sind also:

$$\begin{aligned}
 \varphi_x &= 90^\circ 44' & \lambda_x &= 269^\circ 49' \\
 \varphi_y &= 17^\circ 24' & \lambda_y &= 7^\circ 57' \\
 \varphi_z &= 89^\circ 59' & \lambda_z &= 8^\circ 22' \\
 m &= 0,785 - 0,00040 \pm 0,00070 \\
 &= 0,78490 \pm 0,00070, \\
 n &= 1,522 + 0,00489 \pm 0,00479 \\
 &= 1,52389 \pm 0,00479.
 \end{aligned}$$

Die mittleren Fehler  $\delta \xi_3 - \delta \xi_8$  können auch im Winkelmaasse angegeben werden; es ist aber vortheilhaft die  $\delta \xi_6$ ,  $\delta \xi_7$  und  $\delta \xi_8$  durch  $\sin \varphi_x$ ,  $\sin \varphi_y$  und  $\sin \varphi_z$  nicht zu dividiren, weil sie sonst ihre absolute Bedeutung verlieren würden.

Im Winkelmaasse werden sie in unserem Falle:

$$\begin{aligned}
 \delta \xi_3 &= \pm 2' & \delta \xi_6 &= \pm 3' \\
 \delta \xi_4 &= \pm 3 & \delta \xi_7 &= \pm 2 \\
 \delta \xi_5 &= \pm 2 & \delta \xi_8 &= \pm 2
 \end{aligned}$$

oder  $\pm 2'$  im Mittel. Es ist dies eines der wichtigsten Ergebnisse der ganzen Rechnung, welches man so auffassen kann:

Der berechnete Krystall wird geometrisch durch alle an ihm anwesenden Flächen bis auf  $\pm 2'$  genau bestimmt.

Ich werde diese Grösse den mittleren Richtungsfehler des Krystalles nennen und durch  $\varrho$  bezeichnen.

Die Axenwinkel lassen sich aus den Coordinaten der Axen berechnen, und zwar erhalten wir die Werthe:

$$\alpha = 72^\circ 35' \pm 3', \quad \beta = 98^\circ 33' \pm 4', \quad \gamma = 92^\circ 39' \pm 3'.$$

Es wurden fünf Krystalle des unterschwefligsauren Calciums berechnet. Obwohl die Anzahl der Krystalle keine grosse ist, erlaubt sie doch schon sehr interessante Schlussfolgerungen zu ziehen.

#### Krystall I.

$$\begin{aligned}
 m &= 0,7845 \pm 0,0006, \quad n = 1,5164 \pm 0,0042. \\
 \alpha &= 72^\circ 33' \pm 3', \quad \beta = 98^\circ 32' \pm 3', \quad \gamma = 92^\circ 38' \pm 3' \\
 \mu &= \pm 0,00407, \quad \varrho = \pm 2'. \quad \text{Zahl der Flächen} = 15.
 \end{aligned}$$

#### Krystall II.

$$\begin{aligned}
 m &= 0,7849 \pm 0,0007, \quad n = 1,5240 \pm 0,0048. \\
 \alpha &= 72^\circ 35' \pm 3', \quad \beta = 98^\circ 33' \pm 3', \quad \gamma = 92^\circ 39' \pm 3'. \\
 \mu &= \pm 0,00425, \quad \varrho = \pm 2'. \quad \text{Zahl der Flächen} = 18.
 \end{aligned}$$

Es ist eben der Krystall, für welchen die Rechnungen oben ausführlich dargestellt worden sind.

Krystall III.

$$\begin{aligned} m &= 0.7850 \pm 0.0020, \quad n = 1.5220 \pm 0.0010. \\ \alpha &= 72^\circ 30' \pm 8', \quad \beta = 98^\circ 30' \pm 9', \quad \gamma = 92^\circ 33' \pm 9' \\ \mu &= \pm 0.00291, \quad \varrho = \pm 6'. \quad \text{Zahl der Flächen} = 11. \end{aligned}$$

Krystall IV.

$$\begin{aligned} m &= 0.7852 \pm 0.0006, \quad n = 1.5267 \pm 0.0011. \\ \alpha &= 72^\circ 17' \pm 3', \quad \beta = 98^\circ 29' \pm 3', \quad \gamma = 92^\circ 41' \pm 3' \\ \mu &= \pm 0.00097, \quad \varrho = \pm 2'. \quad \text{Zahl der Flächen} = 18. \end{aligned}$$

Krystall V.

$$\begin{aligned} m &= 0.7861 \pm 0.0009, \quad n = 1.5277 \pm 0.0019. \\ \alpha &= 72^\circ 35' \pm 4', \quad \beta = 98^\circ 35' \pm 4', \quad \gamma = 92^\circ 40' \pm 4' \\ \mu &= \pm 0.00130, \quad \varrho = \pm 3'. \quad \text{Zahl der Flächen} = 15. \end{aligned}$$

Um die Resultate der Rechnung richtiger beurtheilen zu können, bemerken wir erstens, dass jeder von den untersuchten Krystallen nur dem Gesetze der rationalen Zahlen unterworfen ist. Das Gesetz der Symmetrie kommt in diesem Falle nicht in Betracht, da die Krystalle höchstens das Symmetriecentrum besitzen können, dessen Anwesenheit bei den obigen Rechnungen zu keinen besonderen Symmetriebedingungsgleichungen führt. Man kann auch sagen, dass die Abweichung von der Parallelität beider durch das Centrum der Symmetrie mit einander verbundenen Flächen sich unmittelbar in der Genauigkeit der Indices äussert, und eben nur durch dieselbe bemerkbar wird. Andererseits fällt die Discussion über die An- bzw. Abwesenheit des Symmetriecentrums nicht mehr in den Bereich der geometrischen Untersuchung des Krystalles, da die beiden Parallelfächen geometrisch als ganz äquivalent und nur physikalisch als verschieden angesehen werden dürfen. Wir können also die Frage aufstellen, mit welcher Genauigkeit jeder der fünf Krystalle dem Gesetze der rationalen Zahlen folgt, oder, was dasselbe ist, wie genau er krystallographisch ausgebildet ist.

Die zweite Hinsicht, unter welcher die Resultate discutirt werden müssen, liegt in der Vergleichung der Krystalle mit einander. Alle Krystalle einer und derselben polymorphen Varietät einer und derselben Substanz stehen zu einander in der Beziehung, welche durch das Gesetz der Winkelconstanz formulirt wird, d. h. es giebt ganz bestimmte, nur von den äusserlichen Factoren, wie Druck, Temperatur u. s. w., abhängige Constanten, welche diese Krystalle geometrisch vollständig bestimmen. Man kann daher eine zweite Frage aufstellen: Mit welcher Genauigkeit folgen die Krystalle des  $\text{Ca}_3\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dem Gesetze der Winkelconstanz?

Die untersuchten Krystalle geben folgende Antwort auf die Frage über die Genauigkeitsgrenze des Gesetzes der rationalen Zahlen.

Diese Genauigkeitsgrenze wird durch die Zahlen  $\mu$  und  $\varrho$  gegeben,

unter welchen ohne Zweifel  $\varrho$  die anschaulichere Bedeutung hat, weil es die Genauigkeit darstellt, mit welcher die einzelne Richtung im Krystalle durch die Gesamtheit der Flächen des Krystalles bestimmt wird; es ist eine Mittelgrösse, und jede gegebene Richtung kann ihre eigene Ablenkung von der wahrscheinlichsten Lage haben. Diese Ablenkung kann man leicht berechnen, indem man aus den wahrscheinlichsten Coordinaten der Axen und Axeneinheiten die ihnen entsprechende Lage aller Flächenpole berechnet.

Zuerst ist die wahrscheinlichste Lage des Poles  $i$  zu berechnen. Dazu verfahren wir gerade so, wie bei der Aufstellung der Beobachtungsgleichungen, mit dem Unterschiede, dass jetzt die Coordinaten von  $x$ ,  $y$  und  $z$  als gegeben, und die von  $i$  als gesucht anzusehen sind. Statt der Coordinatensysteme  $x, x', x'', y, y', y''$  und  $z, z', z''$  werden wir jetzt das System  $i, i'$  und  $i''$  haben und die zu bestimmenden Correctionen werden jetzt  $d\varphi_i$  und  $d\sigma_i = d\lambda_i \sin \varphi_i$ . Nachdem wir:

$$\begin{aligned} \cos(x, i) &= A_{xi}, & \cos(y, i) &= A_{yi}, & \cos(z, i) &= A_{zi}, \\ \cos(x, i') &= B_{xi}, & \cos(y, i') &= B_{yi}, & \cos(z, i') &= B_{zi}, \\ \cos(x, i'') &= C_{xi}, & \cos(y, i'') &= C_{yi}, & \cos(z, i'') &= C_{zi} \end{aligned}$$

gesetzt haben, erhalten wir für die gesuchten Grössen  $d\varphi_i$  und  $d\sigma_i$  zwei Gleichungen:

$$\begin{aligned} (k_i m B_{xi} - h_i B_{yi}) d\varphi_i + (k_i m C_{xi} - h_i C_{yi}) d\sigma_i &= -k_i m A_{xi} + h_i A_{yi}, \\ (k_i n B_{xi} - l_i B_{yi}) d\varphi_i + (k_i n C_{xi} - l_i C_{yi}) d\sigma_i &= -k_i n A_{xi} + l_i A_{yi}. \end{aligned}$$

Aus diesen beiden Gleichungen können  $d\varphi_i$  und  $d\sigma_i$  bestimmt werden.

Aber es ist weit einfacher, diese Gleichungen nur zur Berechnung der Correctionen für die Coordinaten der Fläche (111) zu benutzen und die wahrscheinlichste Lage aller übrigen Flächen aus der wahrscheinlichsten Lage der Flächen (100), (010), (001) und (111) zu bestimmen, indem man z. B. die von mir erläuterte Zonenberechnung in der Theodolithmethode<sup>1)</sup> anwendet.

Diese Rechnung wurde für den Krystall I ausgeführt. Ich gebe nur das Endresultat.

Fläche:	$d\varphi$	$d\sigma$	Fläche:	$d\varphi$	$d\sigma$
(100)	—3'	+2'	(012)	—2'	+5'
(010)	—3	—2	(111)	±0	—3
(001)	—2	+3	(112)	—4	—4
(111)	—2	+4	(110)	+3	+4
(110)	+5	+1	(010)	—4	+2
(101)	+1	+5	(102)	+6	+6
(011)	—3	±0	(101)	—2	—2
			(110)	+5	+1

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1902, 86, 29.

Der mittlere Fehler ist  $\pm 3$ , was nur deshalb von der aus der Ausgleichung erhaltenen Grösse  $\pm 2$  abweicht, weil die Rechnung bis auf 4' genau gemacht wurde. Man sieht, dass die Flächenpole von der wahrscheinlichsten Lage verschiedene Ablenkungen haben, welche aber die Grösse von 6' nicht überschreiten.

Prüfen wir jetzt diese Fehlertabelle auf die Anzahl der Fehler, je nach der Grösse derselben.

Da der wahrscheinliche Fehler  $3' \times \frac{2}{3} = 2'$  ist, so erhalten wir vermittelst der Wahrscheinlichkeitstafel die Anzahl der Fehler, welche die angegebene Grösse haben müssen. Wir kommen zu der folgenden Tabelle:

Grenzen der Fehler:	Theoretische Anzahl der Fehler:	Die beobachtete Anzahl derselben:
0'—2'	15	14
2—4	10	10
4—6	4	6
6—∞	1	0

Die Uebereinstimmung ist eine ganz gute, was beweist, dass die Ablenkung der Pole aus deren wahrscheinlichster Lage eine recht zufällige ist. Dies ist aber nicht immer der Fall, und die Anzahl der kleineren Fehler ist oft viel grösser, als es in der Reihe der wirklich zufälligen Fehler erlaubt ist. Um das zu beweisen, führe ich die analoge Ermittlung der Fehleranzahl für den Krystall II an. Doch wurde für diesen Krystall nicht

(100) +0,40	(100) —0,30
—1,34	+1,86
(010) —1,54	(010) +3,98
+1,24	+0,49
(001) —1,05	(001) +0,73
—0,52	—1,35
(111) —0,24	
—0,004	
(111) +0,44	(111) +0,28
+0,84	—0,07
(110) +0,02	(110) —0,42
—0,34	—0,26
(011) —1,05	
+0,79	
(110) +0,02	(110) —0,72
+0,26	—0,40
(101) +0,38	(101) —1,02
—0,17	—0,48
(101) +1,07	
+0,53	
(112) —2,47	
—0,76	

die theoretische Lage der Pole berechnet, sondern die übrigbleibenden Fehler der Beobachtungsgleichungen, indem in alle Beobachtungsgleichungen die gefundenen Werthe von  $\xi$  eingesetzt wurden und die Abweichungen von dem Werthe 0, welcher theoretisch bei solcher Einstellung gefunden werden sollte, als eben erwähnter Fehler angesehen wurden. In der Tabelle auf S. 47 unten sind die so berechneten Fehler durch  $40^3$  multiplicirt.

Diese Fehler können in folgende Tabelle geordnet werden:

Grenzen der Fehler:	Theoretische Anzahl der Fehler:	Gefundene Anzahl der Fehler:
0 — 0,5	11	18
0,5 — 1,0	10	7
1,0 — 1,5	6	7
1,5 — 2,0	4	2
2,0 — $\infty$	6	2

Man sieht also, dass die Anzahl der kleineren Fehler eine viel grössere ist, als wenn die Fehler von rein zufälliger Natur wären. Das beweist, dass nicht alle Flächen einen und denselben Grad von Fähigkeit besitzen, von den zufälligen Bedingungen der Krystallisation aus ihrer Lage herausgeführt zu werden, und dass diese Fähigkeit nur einzelnen Flächen oder Zonen in höherem Maasse zukommt, andere Flächen aber viel beständiger ihre Lage trotz der äusserlichen störenden Einflüsse bewahren. In dieser Thatsache liegt ein schwacher Punkt der Anwendung der Ausgleichungsrechnung auf die Krystalle: die Flächen müssen bei dieser Rechnungsmethode als vollständig gleichwerthig angesehen werden, und dies ist keineswegs der Fall. Doch kann die Frage, ob überhaupt unter Berücksichtigung dieser Verschiedenheit der Flächen die Methode der kleinsten Quadrate auf die Krystallberechnung anwendbar wäre, meiner Meinung nach nur bejahend beantwortet werden, und unter Anderem eben deshalb, weil sie solche individuelle Eigenschaften einzelner Flächen hervortreten lässt und die wichtige Thatsache constatirt, dass, wenn überhaupt die Vertheilung der Ablenkungen für alle Flächen zufällig sein kann, was durch die Vertheilung der Fehlergrössen für den Krystall I und im Ganzen auch für den Krystall II bewiesen wird, doch einige Flächen in höherem Grade die Fähigkeit haben können, unter entsprechenden Umständen der Krystallisation ihre normale Lage zu verlieren, als die anderen.

Vergleicht man jetzt alle fünf Krystalle von  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit einander, so bemerkt man, dass die geometrischen Constanten nicht für alle Krystalle dieselben innerhalb der Fehlergrenzen sind. So ist die Grösse  $n$  für den Krystall I viel kleiner, als für die anderen, und der Krystall IV ist durch einen viel kleineren Werth von  $\alpha$  charakterisirt. Die Differenzen sind zwar gering, doch können sie nicht durch die Beobachtungs- und Rechnungsfehler erklärt werden.

Dieses Resultat für den Krystall I überraschte mich so sehr, dass ich eine Controle für nöthig gehalten habe. Dazu bin ich folgendermassen verfahren. Die Grösse von  $n = \frac{c}{b}$  kann wesentlich von dem Winkel (010):

(011) abhängen. Wenn man diesen Winkel für den Krystall I berechnet, so findet man ihn gleich  $38^\circ 29'$ ; für den Krystall II beträgt derselbe Winkel  $38^\circ 48'$ , d. h. um  $41'$  weniger. Wenn man den Einfluss dieser Differenz auf die Grösse von  $n$  berechnet, so findet man ihn ganz entsprechend dem Unterschiede zwischen  $n$  für beide Krystalle. Die Differenz aber von etwa  $41'$  zwischen den Winkeln an den Krystallen von  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist keine seltene. Man braucht nur die Winkeltabelle von Zepharovich<sup>1)</sup> für diese Substanz durchzusehen, um diese Thatsache zu bestätigen.

Der Winkel  $\alpha$  ist bei dem Krystall IV bedeutend kleiner als bei den übrigen, und auch hier ist die Ablenkung nicht durch die Beobachtungs- und Ausbildungsfehler zu erklären.

Dieses Ergebniss ist für das Urtheil über das Gesetz der Winkelconstanz ganz wesentlich.

Die untersuchten Krystalle von  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  beweisen, dass die geometrischen Constanten derselben innerhalb solcher Grenzen schwanken können, welche die Genauigkeit der Krystallausbildung übertreffen, sodass die Krystalle dieses Stoffes in der Beziehung der homogenen Deformation zu einander stehen. So ist z. B. der Krystall I durch ausgesprochene Contraction nach der Axe  $c$  und der Krystall IV ebenfalls durch eine Gleitung nach der Axe  $b$ , resp.  $c$  ausgezeichnet.

Die Genauigkeit, mit welcher die Krystalle I und IV als krystallographische Individuen ausgebildet sind, ist grösser als diejenige, mit welcher sie dem Gesetze der Winkelconstanz folgen.

In diesem Sinne zeichnet sich jeder Krystall einer und derselben Substanz durch eine Art geometrischer Individualität aus. Es ist selbstverständlich, dass diese Individualität nur bei der Anwendung der hier auseinandergesetzten Rechnungsprincipien klargelegt werden kann — die früheren Methoden, welche die mittleren Werthe aus den Messungen als die wahrscheinlichsten Werthe der Winkel angesehen haben, verdeckten diese Individualität so gut wie ganz.

### III. Krystalle von Kaliumaluminiumalaun.

Es ist von grossem Interesse, den Einfluss der Krystallbildung auch auf das Gesetz der Symmetrie klarzulegen. Zu diesem Zwecke habe ich prachtholle, etwa 5 mm grosse Krystalle von Kaliumalaun untersucht, die bei den Versuchen über Krystallisation der Alaune von Z. Weyberg (diese Zeitschr.

1) Sitz.-Ber. d. math.-phys. Kl. d. Akad. d. Wiss. Wien 1862, 45, 499.

34, 534 f.) in den grossen Krystallgefässen als Nebenkristalle erhalten worden waren; da sie sich in den späteren Perioden der Krystallisation, d. h. bei einer sehr schwachen Uebersättigung der Lösung, gebildet hatten, so waren sie äusserst homogen und gut ausgebildet. Sie zeigten die Combination von {100}, {110} und {111}.

Da es sich hauptsächlich um die Untersuchung der Genauigkeit, mit welcher die Krystalle den Bedingungen der Symmetrie folgen, handelte, so mussten die Krystalle a priori als vollständig unsymmetrisch angesehen werden, also die Rechnungen in ganz allgemeiner Form, ohne die Vereinfachungen, welche für das kubische System gelten, ausgeführt werden, um am Ende zu sehen, mit welcher Genauigkeit den Bedingungen der Symmetrie an den verschiedenen Krystallen genügt ist. Die Symmetrie musste sich von selbst herausstellen.

Es wurde nämlich im § 14 gezeigt, dass im Falle des kubischen Systems folgende Relationen zwischen den Correctionen  $\xi$  bestehen (28):

$$\begin{aligned}\xi_1 &= 0, & \xi_2 &= 0, \\ -\xi_6 + \xi_7 &= 0, \\ \xi_4 + \xi_8 &= 0, \\ -\xi_3 + \xi_5 &= 0.\end{aligned}$$

Die einfachen Werthe der Cosinus und der Winkel selbst machen die Berechnung der für die Ausgleichung nöthigen Grössen verhältnissmässig leicht, und ich werde nur das Resultat für drei bis jetzt untersuchte Krystalle anführen, einschliesslich der Ergebnisse der achten Reduction. Die in der letzteren erhaltenen Grössen werde ich in zwei Horizontalzeilen schreiben: in der ersten Zeile die Grössen  $a_{11,8}$ ,  $a_{21,8}$ , . . .  $a_{91,8}$  und in der zweiten die Diagonalgrössen:  $a_{22,8}$ ,  $a_{33,8}$ ,  $a_{44,8}$ , . . .  $a_{99,8}$ .

#### Krystall I.

Ausgezeichneter Krystall ohne Vicinalflächen. Alle Flächen gehen ideal ausgebildete Reflexe.

$$\begin{aligned}+4)145, -3)202, -3)657, -3)052, -3)536, -3)625, -3)005, -3)093, -3)743 \\ -0,330, -0,330, -0,122, -0,134, -0,122, -0,134, -0,136, -0,134\end{aligned}$$

$$\mu = \pm 0,00055,$$

$$\delta\xi_1 = \delta\xi_2 = \pm 0,00030, \varrho = \delta\xi_3 = \delta\xi_4 = \dots = \delta\xi_8 = \pm 0,00018 = \pm \frac{1}{2}'$$

Zahl der Flächen: alle Flächen von {100}, {110} und {111}, d. h. 26.

#### Krystall II.

Krystall mit nur angedeuteten Vicinalflächen, welche eine sehr schwache Verdoppelung des Signalbildes bewirkten. Reflexbilder ausgezeichnet.

$$\begin{aligned}+4)64, -3)344, -3)253, +3)563, -3)383, +2)1015, +2)1970, +2)327, -3)274 \\ -0,359, -0,332, -0,138, -0,126, -0,142, -0,130, -0,143, -0,152\end{aligned}$$



$$\mu = \pm 0,00123, \quad \frac{1}{2}(\delta\xi_1 + \delta\xi_2) = \pm 0,000720$$

$$\varrho = \frac{1}{6}(\delta\xi_3 + \delta\xi_4 + \dots + \delta\xi_6) = \pm 0,00045 = \pm 2'.$$

Zahl der Flächen 24. Es fehlten die Flächen  $(00\bar{1})$  und  $(\bar{1}\bar{1}0)$ .

### Krystall III.

Vicinalflächen sehr ausgesprochen. Jeder Reflex wurde einzeln anvisirt. Um aber die Verwirrung der Reflexe aufzulösen, wurde in den Collimator des Theodolithgoniometers ein kleines kreisrundes Diaphragma eingesetzt, welches die Länge der Kreuzarme sehr verkürzte. Bei dieser Anordnung wurde jede Vicinalfläche durch ein leuchtendes Kreuzchen sehr scharf angezeigt, da die Kreuzarme einander nicht mehr schnitten.

$$+3)105, +3)921, -3)729, +2)111, +3)163, +2)139, +3)979, +3)926, -3)143$$

$$-0,246, -0,257, -0,123, -0,107, -0,102, -0,120, -0,098, -0,114$$

$$\mu = \pm 0,00144. \quad \delta\xi_1 = \delta\xi_2 = \dots = \pm 0,00070. \quad \varrho = \pm 1\frac{1}{2}'.$$

Zahl der Flächen: Die Fläche  $(00\bar{1})$  fehlte, auf den Flächen  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(11\bar{1})$  und  $(\bar{1}\bar{1}0)$  waren je zwei Vicinalflächen und auf der Fläche  $(111)$  deren drei. Daher 34 Flächen.

Discutiren wir die Resultate für den schönsten von allen drei Krystallen — den ersten. Die Grösse  $m$  ist für ihn gleich  $1 - 0,00020$ , was aber innerhalb der Fehlergrenze  $\pm 0,00030$  fällt. Es ist also das Axenverhältniss  $a : b$  nicht von 1 zu unterscheiden. Die Grösse  $n$  ist aber gleich  $1 - 0,00066$ , was schon bedeutend ausserhalb der Fehlergrenze  $1 - 0,00030$  liegt. Das Axenverhältniss  $c : b$  ist daher von dem theoretischen merklich, wenn auch absolut genommen wenig, abweichend, was die Symmetrie des Krystalles wesentlich verletzt. Wenden wir unsere Aufmerksamkeit auf die Richtung der Axen, so sind die Axenwinkelcorrectionen durch die Summen gegeben:

$$d\alpha = d(b, c) = \xi_4 + \xi_6,$$

$$d\beta = d(a, c) = -\xi_3 + \xi_6,$$

$$d\gamma = d(b, a) = -\xi_6 + \xi_7.$$

Für den Krystall I finden wir die Grössen:

$$d\alpha = -3)536 - 3)743 = -0,00128 = -4\frac{1}{2}'$$

$$d\beta = +3)052 - 3)625 = -0,00057 = -2$$

$$d\gamma = +3)005 - 3)093 = -0,00088 = -3$$

Die Differenzen von  $2'$ ,  $3'$  und  $4\frac{1}{2}'$  liegen merklich ausserhalb der Grenzen der Fehler, was beweist, dass der Krystall I als ganz unsymmetrisch anzusehen ist. Er ist geometrisch triklin und zwar mit den Constanten:

$$a : b : c = 1 : 1 : 0,9993.$$

$$\alpha = 89^\circ 55\frac{1}{2}', \quad \beta = 89^\circ 58', \quad \gamma = 89^\circ 57'.$$

Trotz solcher Abweichung von der Symmetrie ist der Krystall geometrisch, d. h. was das Gesetz der rationalen Zahlen anbetrifft, bis auf  $\frac{1}{3}'$  genau ausgebildet, d. h. er muss als ein sehr genau ausgebildeter trikliner Krystall angesehen werden.

Der Krystall II wurde sehr eingehend untersucht, da er relativ grossen mittleren Fehler besass und trotzdem noch keine Vicinalflächen zeigte.

Er wurde einmal in der gewöhnlichen Weise berechnet, indem alle Flächen zugleich in Anspruch genommen wurden, dann aber alle einzelnen Formen, d. h.  $\{400\}$ ,  $\{410\}$  und  $\{411\}$  gesondert, berechnet wurden, um die relative Genauigkeit ihrer Ausbildung zu prüfen. Die obige Zusammenstellung wurde für den gesamten Flächencomplex gemacht.

Die Correctionen der Axenverhältnisse sind  $-0,00034$  und  $-0,00025$ , und deren Genauigkeitsgrenzen  $\pm 0,00072$ , was zeigt, dass über die Abweichung der Zahlen  $m$  und  $n$  von den Forderungen der kubischen Symmetrie nichts sicheres gesagt werden kann. Die Axenwinkel sind:

$$\begin{aligned} d\alpha &= +\xi_4 + \xi_8 = -3) 383 - 3) 274 = -0,000657 = -2' \\ d\beta &= -\xi_3 + \xi_6 = -3) 563 + 2) 1015 = +0,000452 = +2' \\ d\gamma &= -\xi_6 + \xi_7 = -2) 197 + 2) 327 = +0,00430 = +4\frac{1}{2}'. \end{aligned}$$

Die Differenzen  $-2'$  und  $+2'$  treten nicht aus den Fehlergrenzen heraus,  $+4\frac{1}{2}'$  ist aber bedeutend grösser als der Fehler eines Winkels  $\pm 2'\sqrt{\frac{1}{3}} = 2\frac{1}{3}'$ .

Man muss also auch diesen Krystall als nicht kubisch ansehen, weil die Abweichungen von den Forderungen dieses Systems (wenigstens was den Winkel  $\gamma$  anbetrifft) ausserhalb der Fehlergrenzen fallen.

#### 1) Flächen des Oktaëders.

$$\begin{aligned} &+4)019, -3)512, -3)568, +3)218, -3)363, +3)898, +2)196, +2)365, +3)975 \\ &\quad -0,752, -0,752, -0,752, -0,752, -0,752, -1,504, -0,752, -1,504 \\ \mu &= \pm 0,00049 \\ \delta\xi_1 &= \delta\xi_2 = \delta\xi_3 = \delta\xi_4 = \delta\xi_5 = \delta\xi_6 = \pm 0,00042 = \pm 1\frac{1}{2}' \\ \delta\xi_7 &= \delta\xi_8 = \pm 0,00060 = \pm 2'. \end{aligned}$$

Die Correctionen von  $m$  und  $n$  fallen in die Grenzen der Fehler, die Axenwinkelcorrectionen sind:

$$\begin{aligned} d\alpha &= -3) 363 + 3) 975 = +0,00064 = +1' \\ d\beta &= -3) 218 + 3) 898 = +0,00068 = +1' \\ d\gamma &= -2) 196 + 2) 365 = +0,00169 = +6' \end{aligned}$$

also nur  $d\gamma$  tritt bedeutend aus den Fehlergrenzen heraus. Das Oktaëder ist daher nicht von der Symmetrie des kubischen Systems.

#### 2) Flächen des Dodekaëders.

$$\begin{aligned} &+4)285, -3)547, -3)725, +2)134, -3)200, +2)144, +2)248, +2)317, -2)107 \\ &\quad -0,813, -0,702, -0,212, -0,211, -0,282, -0,218, -0,217, -0,282 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu &= \pm 0,00142 \\ \delta \xi_1 &= \delta \xi_2 = \times 0,00128, \\ \delta \xi_3 &= \delta \xi_4 = \dots = \delta \xi_8 = \pm 0,00046, \quad \varrho = \pm 4\frac{1}{2}'.\end{aligned}$$

Hier haben die Correctionen der Axeneinheiten keine Bedeutung, da sie klein in Bezug auf die Grössen  $\delta \xi_1$  und  $\delta \xi_2$  sind. Ferner sind:

$$\begin{aligned}d\alpha &= -2) 020 - 2) 107 = -0,00127 = -4' \\ d\beta &= -2) 134 + 2) 141 = +0,00007 \\ d\gamma &= -2) 248 + 2) 317 = +0,00069 = +2\frac{1}{2}'.\end{aligned}$$

Es ist also der Winkel  $\alpha$  merklich verschieden von einem Rechten.

### 3) Flächen des Würfels.

Bei dieser Form sind  $\xi_1$  und  $\xi_2$  a priori auszuschliessen, da die Flächen (400), (040) und (004) nicht zur Bestimmung der Axeneinheiten dienen können, und in der That sind die entsprechenden Coefficienten der Normalgleichungen gleich Null, so dass man statt acht Reductionen nur deren sechs hat.

$$\begin{aligned}&+ 4)198, \pm 0, \quad \pm 0, \quad + 3)290, + 2)276, + 2)291, + 3)150 \\&\quad -1,00, -1,00, -0,500, -0,500, -0,500, -0,500 \\&\quad \mu = \pm 0,00182, \\&\quad \delta \xi_3 = \delta \xi_4 = \pm 0,00182 = \pm 6\frac{1}{2}', \\&\delta \xi_5 = \dots = \delta \xi_8 = \pm 0,00129 = \pm 4\frac{1}{2}', \\&\quad d\alpha = \pm 0 + 3) 150 = +0,00045 = +\frac{1}{2}', \\&\quad d\beta = \pm 0 + 3) 290 = +0,00029 = +1', \\&\quad d\gamma = -2) 276 + 2) 291 = +0,00045 = +\frac{1}{2}'.\end{aligned}$$

Alle Correctionen sind klein im Vergleich mit den Fehlern der Ausbildung, so dass trotz der grossen Unsicherheit in der Richtung der Flächen, welche  $6\frac{1}{2}'$  erreicht, man diesen Flächencomplex, als krystallographisches Individuum betrachtet, als rechtwinkelig ansehen kann.

Wenn wir die für die verschiedenen Formen des Krystalls II erhaltenen  $\mu$  betrachten, so ist die ungleiche Grösse derselben auffallend:

$$\begin{aligned}\text{Oktaëder:} \quad \mu &= \pm 0,00049, \\ \text{Dodekaëder:} \quad \mu &= \pm 0,00142, \\ \text{Würfel:} \quad \mu &= \pm 0,00182,\end{aligned}$$

die Unterschiede sind zu gross, um sie durch Zufälligkeiten der Rechnung und Messung erklären zu können. Das Oktaëder ist am genauesten ausgebildet, die Genauigkeit in der Ausbildung des Dodekaëders ist drei Mal, und diejenige des Würfels beinahe vier Mal kleiner. Das beweist die oben geäusserte Vermuthung, dass die physikalisch verschiedenen krystallographischen Formen verschiedene Fähigkeit haben, aus ihrer Lage abgelenkt zu werden.

Das Oktaëder ist in diesem Sinne die beständigste Form, der Würfel die am wenigsten beständige. Nicht nur der ganze Krystall, sondern jede einfache Form hat ihre eigene krystallographische Individualität. Dieser Schluss wurde für die Krystalle des unterschwefligsauren Calciums aus der Betrachtung der Anzahl der Fehler von verschiedener Grösse gezogen, wobei sich erwies, dass die kleineren Fehler viel öfters vorkommen, als die Theorie verlangt. Bei den Alaunen beobachtet man dieselbe Thatsache. Z. B. für den Krystall II im Ganzen finden wir:

Grenzen der Fehler der Beobachtungs- gleichungen:	Zahl der Fehler	
	Beobachtet:	Berechnet:
2) 000 — 2) 050	30	15
2) 050 — 2) 100	8	13
2) 100 — 2) 200	6	15
2) 200 — $\infty$	3	5

Was den Krystall III betrifft, so interessirte er mich wegen seiner guten Vicinalflächen; ich vermuthete die Antwort auf die Frage zu finden, wie die Vicinalflächen in Bezug auf die ideale Lage der Fläche, die sie ersetzen, orientirt sind.

Die Zahl  $m$  ist gleich  $4 + 3) 92 \pm 3) 70$ , also die Abweichung von 4 übertrifft die Fehlergrenzen, was für die Zahl  $n$  nicht der Fall ist:  $n = 4 - 3) 73 \pm 3) 70$ .

Ferner:

$$\begin{aligned} da &= + 3) 463 - 3) 443 = + 0,00002, \\ d\beta &= - 2) 444 + 2) 439 = + 0,00028 = + 1', \\ d\gamma &= - 3) 979 + 3) 926 = + 0,00005. \end{aligned}$$

Die Axenwinkel sind also nicht von rechten zu unterscheiden.

Der Krystall hat merklich quadratische Symmetrie.

Ich berechnete die wahrscheinlichsten Lagen der Pole für alle Flächen der Formen {100}, {110} und {111} in Bezug auf die corrigirte Lage der Coordinatenachsen, um mit der Lage dieser idealen Punkte diejenige der beobachteten Pole zu vergleichen. Dazu verfuhr ich folgendermassen. Es seien  $x, y, z$  die vorläufigen Coordinaten und  $\xi, \eta, \zeta$  die wahrscheinlichsten Lagen derselben, welche von der Lage von  $x, y$  und  $z$  nicht viel verschieden sind. Wenn wir einen Pol  $p$  betrachten, so sind die Winkel  $(p, \xi)$ ,  $(p, \eta)$  und  $(p, \zeta)$  theoretisch bekannt, die Winkel  $(p, x)$ ,  $(p, y)$  und  $(p, z)$  aber werden gesucht, da sie eben die ideale Lage der Flächenpole in Bezug auf die Coordinaten des Theodolithgoniometers, d. h. auf die Coordinaten, auf welche die gemessenen Lagen der Pole bezogen sind, angeben. Bezeichnen wir die Cosinus von  $(p, \xi)$ ,  $(p, \eta)$  und  $(p, \zeta)$  durch  $\alpha, \beta, \gamma$ , und die Cosinus von  $(p, x)$ ,  $(p, y)$ ,  $(p, z)$  durch  $a, b, c$ , so haben wir:

$$\begin{aligned} a &= \alpha \cos (\xi, x) + \beta \cos (\xi, y) + \gamma \cos (\xi, z), \\ b &= \alpha \cos (\eta, x) + \beta \cos (\eta, y) + \gamma \cos (\eta, z), \\ c &= \alpha \cos (\zeta, x) + \beta \cos (\zeta, y) + \gamma \cos (\zeta, z). \end{aligned}$$

Die Werthe von  $\cos (\xi, x)$ ,  $\cos (\eta, y)$  und  $\cos (\zeta, z)$  sind wegen der Kleinheit von  $(\xi, x)$ ,  $(\eta, y)$  und  $(\zeta, z)$  gleich 1 zu setzen, die anderen Winkel entsprechen den corrigirten Axenwinkeln, so dass die folgenden Gleichungen für die Bestimmung von  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestehen:

$$\begin{aligned} a &= \alpha - 2) 105 \beta - 2) 139 \gamma, \\ b &= + 2) 105 \alpha + \beta - 3) 194 \gamma, \\ c &= + 2) 139 \alpha + 3) 194 \beta + \gamma. \end{aligned}$$

Z. B. für die Fläche  $(\bar{1}\bar{1}1)$  hat man:

$$\begin{aligned} a &= -\frac{1}{\sqrt{3}} [1 + 2) 105 - 2) 139] = -0,57735 \times 1,00091, \\ b &= -\frac{1}{\sqrt{3}} [1 - 2) 105 - 3) 194] = -0,57735 \times 0,99876, \\ c &= +\frac{1}{\sqrt{3}} [1 + 2) 139 + 3) 194] = +0,57735 \times 1,00158. \\ a &= -0,57787, \quad b = -0,57663, \quad c = +0,57826. \end{aligned}$$

Daraus:

$$\varphi_{\bar{1}\bar{1}1} = 54^{\circ} 40', \quad \lambda_{\bar{1}\bar{1}1} = 225^{\circ} 1'.$$

Die Coordinaten der vicinalen Flächen, welche an dem Krystalle die Fläche  $(\bar{1}\bar{1}1)$  ersetzen, sind:

$$\begin{array}{ll} \varphi_1 = 54^{\circ} 39' & \varphi_2 = 54^{\circ} 33' \\ \lambda_1 = 225 \quad 3 & \lambda_2 = 224 \quad 52 \end{array}$$

Die Resultate der Rechnungen für alle Flächen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wo  $\varphi$  und  $\lambda$  die gemessenen,  $\Phi$  und  $\mathcal{A}$  die berechneten Coordinaten der Pole,  $d\varphi$ ,  $d\lambda$  und  $\varepsilon = d\lambda \sin \varphi$  die Differenzen sind.

	$\varphi$	$\Phi$	$\lambda$	$\mathcal{A}$	$d\varphi$	$d\lambda$	$\varepsilon$
(100)	90° 2'	90° 5'	90° 7'	90° 4'	+3'	-3'	-3'
(010)	90 4	90 4	0 5	0 4	±0	-4	-4
(001)	0 0		0 5		+5		-4
(111)	54 54	54 48	45 5	45 6	-6	+4	+4
	54 44		45 10		+4	-4	-4
	54 44		44 59		+4	+7	+7
(111)	54 44	54 47	135 0	134 59	-3	-4	-4
(\bar{1}\bar{1}1)	54 39	54 40	225 3	225 4	+4	-2	-2
	54 33		224 52		+7	+9	+9
(110)	90 2	90 4	45 4	45 4	+2	±0	±0

	$\varphi$	$\Phi$	$\lambda$	$\lambda'$	$d\varphi$	$d\lambda$	$\varepsilon$
(110)	89° 59'	89° 55'	435° 5'	435° 4'	-4'	-1'	-1'
(101)	45 1	45 5	90 3	90 2	+4	-1	-1
(101)	44 49	44 55	270 13	270 3	+6	-10	-7
(011)	45 2	45 2	0 23	0 6	±0	-17	-12
(011)	44 57	44 59	179 58	179 59	+2	+1	+1
(111)	54 38	54 44	345 1	345 6	+3	+5	+5
(100)	89 57	90 5	270 6	270 4	+8	-2	-2
(010)	90 0	90 4	180 4	180 4	+1	+3	+3
(111)	-54 44	-54 48	225 3	225 6	-4	+3	+3
(111)	-54 42	54 44	435 3	435 6	+1	+3	+3
(111)	{ 54 39 } { 54 40 }	54 47	{ 345 18 } { 344 55 }	344 59	-8 -7	-19 +4	-19 +4
(111)	{ 54 39 } { 54 45 }	54 40	{ 44 56 } { 45 1 }	45 1	-1 +5	+5 ±0	+5 ±0
(110)	{ 90 5 } { 89 42 }	90 4	{ 225 5 } { 225 5 }	225 4	-1 +22	-1 -1	-1 -1
(110)	89 44	89 55	345 5	345 4	+11	-1	-1
(101)	-44 58	45 5	270 4	270 2	-7	-2	-1
(101)	44 57	44 55	89 57	89 3	+2	+6	+4
(011)	44 59	45 2	180 3	180 6	-3	+3	+2
(011)	44 57	44 59	359 54	359 59	-2	+5	+3

Aus dieser Tabelle kann man den wichtigen Schluss ziehen, dass die Oktaederflächen am günstigsten für das Auftreten der Vicinalflächen sind. Es genügt schon eine Ablenkung um 4' von der idealen Lage, um die Vicinalflächen auf einer Oktaederfläche hervorzurufen, während eine Ablenkung bis 12' für die Dodekaeder- und Würfelflächen noch keinen Zerfall dieser Flächen in Vicinalflächen bedingt. Das steht ganz im Einklange mit der für den Krystall II nachgewiesenen Beständigkeit der Oktaederflächen im Vergleiche mit den Flächen beider anderen Formen.

Was aber die Vertheilung der Vicinalflächen in Bezug auf die ideale Lage der Flächen, welche sie ersetzen, betrifft, so konnte ich darüber keinen sicheren Schluss aus obiger Tabelle ziehen. Auch die andere Frage, welche ich mir vor der Berechnung der Alaune gestellt hatte, nämlich ob die richtende Wirkung der Konzentrationsströmungen, welche das Wachsthum der Krystalle begleiten, in irgend einer Weise aus der Lage der Flächen zu ersehen ist, konnte ich nicht mit Sicherheit beantworten; die Anzahl der bis jetzt untersuchten Krystalle ist dazu noch ungenügend.

Aus dem Vergleiche der Resultate für alle drei Krystalle ersieht man, dass eine Grenze in der Ausbildungsgenauigkeit existirt, welche die Krystalle der Alaune, die keine Vicinalflächen haben, von den mit diesen Flächen versehenen trennt. Es wurde eben betont, dass der Krystall II,

für welchen  $\mu$  gleich  $\pm 0,00123$  ist, nur Spuren von Vicinalflächen besass. Für den an Vicinalflächen schon reichen Krystall III ist  $\mu = \pm 0,00144$ . Die Ausbildungsgenauigkeit, welche durch  $\mu = \pm 0,00123$  charakterisirt ist, kann daher als die obenerwähnte Grenze gelten; die Krystalle mit grösserem  $\mu$  werden wahrscheinlich mit Vicinalflächen versehen sein.

Die Resultate vorliegender Arbeit erlaube ich mir nochmals zum Schluss zusammenzustellen.

1) Die Theodolithmethode erlaubt, die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Krystallberechnung in ganz allgemeiner Form zu entwickeln.

2) Die Methode der kleinsten Quadrate, auf die Krystallberechnung angewandt, ermöglicht, alle Flächen des Krystalles bei der Ermittlung der Constanten derselben, je nach dem jeder Fläche zukommenden Gewichte, in Betracht zu ziehen und Dank diesem Umstande die Genauigkeit der Ausbildung des Krystalles zu ermitteln, d. h. die Genauigkeit, mit welcher die geometrischen Gesetze der Krystallographie an dem gegebenen Krystalle verwirklicht werden.

3) Die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Berechnung der Krystalle des unterschwefeligen Calciums und der Alaune erwies, dass jedem Krystalle eine ausgesprochene Individualität zukommt. Diese Individualität wird in erster Linie, was die Genauigkeit der Ausbildung anbetrifft, durch das Hauptgesetz der Krystallographie (durch das Gesetz der rationalen Zahlen, resp. Zonengesetz) bestimmt. Die Gesetze der Symmetrie und der Winkelconstanz werden weniger genau verwirklicht: die Grössen, welche die Abweichung von diesen beiden Gesetzen bestimmen, fallen oft ausserhalb der Grenzen der Genauigkeit, mit welcher das erste Gesetz sich äussert.

4) Die verschiedenen einfachen krystallographischen Formen haben an einem und demselben Krystalle verschiedenen Grad der Ausbildungsgenauigkeit. An den Krystallen von Kaliumalaun wird das Oktaëder am genauesten ausgebildet, ihm folgen das Dodekaëder und der Würfel. Eine Ablenkung der genauer ausgebildeten Form von der normalen Lage wird eher von dem Auftreten von Vicinalflächen begleitet, als die Ablenkung der weniger genau ausgebildeten Formen.

## II. Ueber Sperrylith.

Von

W. Nicol (Kingston, Canada) und V. Goldschmidt (Heidelberg).

(Hierzu Tafel I.)

Der von uns im Sommer 1902 untersuchte Sperrylith wurde auf der Vermillón-Grube, Algoma-District, Provinz Ontario in Canada, gewonnen. Das ist die Localität, von der das von Wells und Penfield untersuchte Material stammt<sup>1)</sup> und eben so der von T. L. Walker<sup>2)</sup> beschriebene. Durch Schlämmen des losen Materials beim alten Schacht wurde ein schwerer Rückstand erhalten. Durch Aussuchen unter der Lupe liessen sich die glänzenden silberweissen Kryställchen leicht vom Magnetit und den übrigen Begleitern trennen.

Die Kryställchen sind sehr klein, aber von hohem Glanz, so dass die Messung minimaler Flächen noch möglich war. Sie gelang durch das zweikreisige Goniometer mit verkleinertem Reflex.

Es wurden neun Kryställchen gemessen. Dieselben zeigten folgende Formen:

**Krystallsystem: Regulär. Pentagonale Hemiëdrie.**

Buchst.:	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>g</i>	<i>e</i>	<i>h</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>k</i>	<i>m</i>	<i>q</i>	<i>B</i>	<i>p</i>	<i>u</i>	<i>ψ</i>	<i>x</i>
Symb. Gdt.:	0	$+ \frac{1}{2}0$	$-\frac{2}{3}0$	$+\frac{1}{2}0$	$-\frac{2}{3}0$	$-\frac{2}{3}0$	$-10$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{8}$	1	$4\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{4}\frac{1}{2}$
- Mill.:	004	403	205	402	305	203	704	444	443	442	335	444	242	244	243

Von diesen sind die mit \* bezeichneten Formen für Sperrylith neu. Ausserdem wurden wahrscheinlich gemacht, aber nicht gesichert, die für Sperrylith neuen Formen:

$$? \psi = + \frac{3}{5}\frac{1}{2} \{345\}; \quad ? D = + \frac{1}{2}\frac{1}{3} \{326\}.$$

1. Diese Zeitschr. 1889, **15**, 285 u. 290. Amer. Journ. 1889 (3), **37**, 67.

2. Diese Zeitschr. 1893, **25**, 561. Amer. Journ. 1893 (4), **1**, 140.



Nach brieflicher Mittheilung ist es Ch. W. Dickson in New York gelungen, Sperrylithkryställchen aus dem frischen Kupferkies von Victoria-Grube im Sudbury-District zu isoliren. Er fand an denselben die auch von uns nachgewiesenen neuen Formen  $q = \frac{1}{2}\{112\}$  und  $k = \frac{1}{4}\{114\}$ .

Die Form  $e$  tritt an allen gemessenen Krystallen und zwar stets halbfächig auf, gemäss der pentagonalen Hemiëdrie. Sie wurde stets als + angesehen und die Vorzeichen  $\pm$  der übrigen Formen entsprechend gewählt. Das Kriterium dürfte zuverlässig sein. An Prüfung etwa durch Aetzfiguren war bei der Kleinheit der Kryställchen nicht zu denken.

Die neun gemessenen Kryställchen zeigten folgende Combinationen:

**Combinationen.**

Kryst. 1:	$c \cdot g \cdot e \cdot b \cdot \dots m q \cdot p u \cdot \dots$	(Fig. 2)
- 2:	$c \cdot \cdot \cdot e \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot p \cdot \cdot \cdot$	
- 3:	$c \cdot \cdot \cdot e \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot q B p \cdot \cdot \cdot$	
- 4:	$c \cdot \cdot \cdot e \cdot b \cdot d \cdot m q B p u \psi x \cdot \cdot$	(Fig. 3)
- 5:	$c \cdot \cdot \cdot e \cdot \cdot \cdot d k \cdot q \cdot p u \psi \cdot (x) \cdot$	(Fig. 4)
- 6:	$c \cdot \cdot \cdot e h \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	(Fig. 5)
- 7:	$c \cdot \cdot \cdot e \cdot \cdot \cdot d k m q \cdot p \cdot \cdot \cdot (D)$	
- 8:	$c a \cdot c \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot p \cdot \cdot \cdot$	
- 9:	$c \cdot \cdot \cdot e \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot q \cdot p \cdot \cdot \cdot$	

Aus der Tabelle der Combinationen ist zugleich die Häufigkeit und Wichtigkeit der einzelnen Formen ersichtlich. Dieselben zeigen folgende Rangordnung:

- $c$  stets vorhanden, meist herrschend.
- $p$  fast immer vorhanden, meist kleiner als  $c$ , manchmal mit  $c$  im Gleichgewicht, hie und da dominirend.
- $e$  immer vorhanden, aber wesentlich schwächer als  $p$ .
- $q d u m$  sehr klein, aber nicht selten.
- $a g \cdot h b \cdot k B x$  vereinzelt und schwach.
- $z D$  vereinzelt schwach und unsicher.

Bisher waren durch die Messungen von Penfield und Walker folgende Formen bekannt:

$$c = 0 (004); \quad d = 40 (104); \quad e = + \frac{1}{2}0 (102); \quad p = 4 (111).$$

Dies sind in der That die wichtigsten Formen. Ausserdem giebt Walker eine Form  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}(5.2.10)$  auf Grund gemessener ebener Winkel. Diese Form wurde nicht wiedergefunden. Sie hat ein complicirtes Symbol und bedarf der Bestätigung. Sie liegt in der für Sperrylith wichtigen Zone  $+\frac{1}{2}q$  zwischen  $c = \frac{1}{2}0$  und  $q = \frac{1}{2}$  und ist vielleicht mit  $\psi = \frac{1}{2}\frac{1}{2}$  zu vereinigen. In der gleichen Zone liegt auch das unsichere  $D = \frac{1}{2}\frac{1}{2}$  und das sichere  $u = \frac{1}{2}1$ .

Die Krystalle 1, 4, 5 und 6 sind in Fig. 2, 3, 4, 5 Taf. 4 abgebildet. Ausserdem giebt Fig. 4 ein ideales Bild aller beobachteten Formen. Nur  $x$  und  $h$  fehlen darin. Sie wurden erst nach Fertigstellung des Bildes als gesichert nachgewiesen. In Fig. 2—5 ist das Grössenverhältniss der Flächen möglichst genau nach der Natur wiedergegeben. Nur die kleinsten Flächen sind ein wenig vergrössert, um sie besser sichtbar zu machen.

Die Messung, mehr noch die **Discussion der Messungsergebnisse**, bot einige Schwierigkeiten, die auf die Kleinheit der Kryställchen und besonders der untergeordneten Flächen zurückzuführen sind. Diese untergeordneten Flächen sind nicht nur absolut, sondern auch relativ klein, dass heisst, sie treten an Grösse hinter den Hauptflächen  $cp$  stark zurück. Das ist aus den Figuren ersichtlich.

Bei der Discussion der Messungen im gnomonischen Bild zeigte sich die nicht erwartete Erscheinung, dass auch da, wo die Hauptflächen  $cp$  genau an ihrem Ort sassen, der Krystall also im Bau nicht gestört war, die Reflexe der untergeordneten Flächen in der mannigfachsten Weise abgelenkt waren. Dabei waren solche Flächen oft stark glänzend und wohlbegrenzt.

Die Kleinheit der untergeordneten Flächen ist allerdings ausserordentlich. Es ist interessant zu zeigen, bis zu welcher Kleinheit Flächen mit den heutigen guten Instrumenten noch gemessen werden können.

Folgende Dimensionen wurden durch mikroskopische Messung constatirt:

Kryst. 4, Fig. 3. Die grosse obere $c$ -Fläche, grösste Ausdehnung = 0,8 mm				
-	-	vordere $p$ -Fläche	-	= 0,6 mm
-	-	$c$ -Fläche oben rechts von $p$	-	= 0,06 mm
-	$\psi$ -	unten rechts	- $p$	= 0,03 mm
-	$x$ -	unten links	- $p$	= 0,03 mm
-	$d$ -	unter $p$ , Länge	= 0,3 mm; Breite = 0,015 mm	

**Flächengrösse und Ausbildung.** Die Ablenkungen und die dadurch entstehenden Schwankungen bei so minimalen Flächen dürften zwei Ursachen haben:

1. Optische Ablenkung und Verbreiterung des Reflexes durch Beugung des Lichtes. Je schmaler die Fläche, desto stärker ist diese Wirkung und desto geringer die Sicherheit der Ortsbestimmung.

2. Krümmung der Flächenränder. Dies ist eine genetisch interessante Sache, die eines besonderen Studiums bedarf. Gerade die Sperry-lithe dürften hierzu geeignete Objecte sein. Und zwar wegen des hohen, metallischen Glanzes, der noch von minimalen Flächen Reflexe giebt; wegen Einfachheit des Krystallsystems und Sicherheit der Elemente und gerechneten Winkel, ferner wegen vollkommener Ausbildung der Hauptflächen,

Mannigfaltigkeit der Flächenarten, grosser Zahl der Einzelflächen, wie solche das reguläre System mit sich bringt.

Man kann sagen: Die Ausbildung einer Fläche ist eine Function ihrer absoluten und relativen Grösse. Sehr grosse Flächen pflegen gestört zu sein, da ihre Theile und die der Schichten unter ihnen einer verschiedenen Einflüssen ausgesetzten Entwicklungsgeschichte haben. Flächen kleinerer Krystalle sind in der Regel besser ausgebildet als die von grossen Krystallen. Unter einer gewissen Grösse werden die Flächen wieder schlechter.

Dies hat zwei Ursachen:

1. Die relativ kleinen Flächen sind die durch höhere Complication abgeleiteten. Sie sind beweglich, wie die Blätter und Zweige im Winde, während der Stamm sich nicht rührt.

2. Bei kleinen Flächen ist die Randpartie relativ gross. Es ist aber die Randpartie (an Kanten und Ecken), der Ort, an dem die Partikel nur einseitig von orientirten und orientirenden festsitzenden Partikeln begrenzt sind. Hier ist der Ort der mannigfachen Bildung wechselnder Resultanten durch Complication<sup>1)</sup>. Das mittlere Feld einer nicht zu grossen Fläche ist daher meist das ebenste. An Rändern und Ecken tritt gern Rundung ein. Kleine, der Neigung nach einander nahestehende Flächen gehen gern durch Rundung in einander über. Es kommt vor, dass nur Randpartie vorhanden, kein ebenes Mittelstück ausgebildet ist.

Ist nun die Randpartie relativ gross, so liefert sie dem Reflex viel Licht. So kann der Reflex des inneren Stückes, wenn solches klein und lichtschwach ist, durch die Randreflexe verdunkelt und unsichtbar werden. Ausscheidung der Randpartien durch Ablendung entfällt unter einer gewissen Grösse.

Es möge hier auf diese interessanten Dinge nicht näher eingegangen werden. Sie sollen Gegenstand besonderer Untersuchung sein.

Die Diskussion der Flächenorte und -Symbole der untergeordneten Flächen muss aus den angeführten Gründen mit Vorsicht und Umsicht gemacht werden. Es gehört einige Erfahrung dazu, um hier das Sichere vom Unsicheren zu scheiden. Auch muss man sich durch Messen mehrerer Krystalle in die Eigenthümlichkeit der Krystallart einleben und Bestätigung durch Wiederholung heranziehen.

Es liegt die Versuchung nahe, die Orte der zerstreuten Reflexe zu symbolisiren. Das würde eine grosse Verwirrung bringen. Andererseits liegt die Gefahr nahe, durch zu strenge Anforderung nichts zu finden, als die Hauptformen, hier *c p e*.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 1897, 29, 47.

Es wurde versucht, durch vorsichtiges Abwägen möglichst viel Sicheres zu gewinnen. Die als sicher von uns angegebenen Formen dürften zuverlässig sein und die mit ? versehenen Formen  $Z, D$  haben einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Unter diesen Umständen ist den gemessenen Positionswinkeln  $\varphi\varrho$  gegenüber den berechneten ein weiterer Spielraum zu gewähren als sonst.

Die neuen Formen sind folgendermassen charakterisirt.

$a = + \frac{1}{3}0(103)$  an Kryst. 8 mit einer Fläche beobachtet:

$$\begin{array}{ll} \text{gemessen:} & \varphi\varrho = 269^{\circ}44'; \quad 71^{\circ}35' \\ \text{berechnet:} & \varphi\varrho = 270 \quad 0; \quad 71 \quad 34 \end{array}$$

Die Form ist schwach aber gesichert.

$g = - \frac{1}{3}0(205)$  an Kryst. 4 nur mit einer schmalen Fläche ausgebildet. Der Reflex ist infolge Schmalheit der Fläche in Zone  $cde$  etwas ausgedehnt, immerhin ist eine Einstellung möglich. Diese ergab:

Poldistanz  $\varrho$  in Zone  $cde = 21^{\circ}36'$ ; berechnet:  $21^{\circ}48'$ .

$b = \frac{1}{3}0(203)$  an Kryst. 4 im selben Zonenstück mit  $g$ . Der Reflex der äusserst schmalen Fläche gab in Zone  $cde$  die Poldistanz  $35^{\circ}22'$  (berechnet  $33^{\circ}44'$ ). Sie wäre danach nicht gesichert, wenn sie nicht an demselben Krystalle mit einer besseren Fläche aufräte. Diese giebt einfachen Reflex und die Positionswinkel:

$$\begin{array}{ll} \text{gemessen:} & \varphi\varrho = 89^{\circ}27'; \quad 56^{\circ} \quad 8' \\ \text{berechnet:} & \varphi\varrho = 90 \quad 0; \quad 56 \quad 48 \end{array}$$

$b$  findet sich ferner an Kryst. 4 mit einer Fläche von der Position:

$$\begin{array}{ll} \text{gemessen:} & \varphi\varrho = 1^{\circ}43'; \quad 34^{\circ}34' \\ \text{berechnet:} & \varphi\varrho = 0 \quad 0; \quad 33 \quad 44 \end{array}$$

Die Form ist als gesichert anzusehen. Das Zusammenvorkommen von  $b$  und  $g$  in demselben Zonenstück bestärkt das Symbol durch die Gesetzmässigkeit der Zahlenreihe. Wir haben folgende Discussion der Zahlen<sup>1)</sup>:

Buchstaben:	$c$	$g$	$b$	$d$	$e$
Symbol:	0	$\frac{2}{3}0$	$\frac{1}{3}0$	10	20
$p$	= 0	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	4	2
$\frac{p}{2}$	= 0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1
$\frac{v}{1-v}^2$	= 0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$\infty$
$2v$	= 0	$\frac{1}{2}$	1	2	$\infty = \text{Normalreihe } N_2$

1) Ueber solche Discussion der Zahlen vgl. diese Zeitschr. 1897, 28, 24 ff. und 426 ff.

2)  $v$  bedeutet jedesmal das Glied der vorhergehenden Reihe, das in das entsprechende der folgenden umzurechnen ist.

$h = +\frac{2}{3}0(305)$ . An dem eigenartigen Kryst. 6 (Taf. I, Fig. 5) tritt neben  $c = 0$  fast ausschliesslich die neue Form  $h = \frac{2}{3}0$  auf. Die Flächen sind sehr schmal und die Reflexe infolgedessen etwas in der Zone ausgehnt. Doch erscheint die Form als gesichert durch das Auftreten an allen Kanten und die Uebereinstimmung der mittleren Position mit der Rechnung. Eine Verwechslung mit dem benachbarten  $e = +\frac{1}{3}0$  ist nicht möglich. Auch tritt  $e$  neben  $h$  an zwei Kanten auf.

Zur Bestimmung des Symbols genügt der Winkel gegen die benachbarte Würfelfläche. Dieser ergab für die neun messbaren Flächen folgende Werthe:

$$h:c = 30^{\circ}33', 30^{\circ}35', 30^{\circ}28', 34^{\circ}2', 34^{\circ}37', 34^{\circ}39', 34^{\circ}58', \\ 30^{\circ}29', 30^{\circ}53',$$

$$\text{im Mittel gemessen: } 30^{\circ}53',$$

$$\text{berechnet: } 30^{\circ}58'.$$

Eigentümlich ist bei diesem Krystall das vollständige Fehlen des Oktaeders und die Schwäche von  $e$  gegenüber  $h$ .

$k = \frac{1}{4}(114)$  fand sich an Kryst. 5 mit zwei sehr schwachen Flächen, von denen die besser ausgebildete die Positionswinkel ergab:

$$\text{gemessen: } \varphi q = 13^{\circ}46'; \quad 76^{\circ}7'$$

$$\text{berechnet: } \varphi q = 14^{\circ}2'; \quad 76^{\circ}22'$$

An Kryst. 7 fand sich  $k$  mit einer unsicheren Fläche vor.

$m = \frac{1}{3}(113)$  fand sich an Kryst. 4 mit zwei schwachen Flächen in Zone  $cp$ , von denen die besser ausgebildete den Abstand  $cm = 25^{\circ}5'$  ergab, berechnet  $cm = 25^{\circ}14'$ .  $m$  fand sich an Kryst. 4 mit vier Flächen wieder mit den Positionen:

Gemessen		Berechnet	
$\varphi$	$q$	$\varphi$	$q$
133°18'	24°57'	135°0'	25°14'
162 33	73 12	164 34	72 27
45 5	25 26	45 0	25 14

Die Form kann als gesichert gelten.

$q = \frac{1}{4}(112)$  nach  $cpe$  die wichtigste Form des Sperryolith. Sie findet sich an Kryst. 4 mit vier Flächen. Die beste derselben gab die Positionswinkel:

$$\text{gemessen: } \varphi q = 44^{\circ}36'; \quad 35^{\circ}12'$$

$$\text{berechnet: } \varphi q = 45^{\circ}0'; \quad 35^{\circ}16'$$

An Kryst. 4 mit zwei etwas unsicheren Flächen, an Kryst. 5 mit fünf schwachen Flächen, deren zwei beste die Positionen zeigen:

gemessen:  $\varphi\varrho = 135^{\circ}32'$ ;  $34^{\circ}44'$  | gemessen:  $\varphi\varrho = 140^{\circ}30'$ ;  $34^{\circ}8'$   
 berechnet:  $\varphi\varrho = 135^{\circ}0'$ ;  $35^{\circ}40'$  | berechnet:  $\varphi\varrho = 145^{\circ}0'$ ;  $35^{\circ}40'$

Endlich an Kryst. 7 mit vier schwachen Flächen. An Kryst. 3 mit drei Flächen, deren beste die Position gab:

gemessen:  $\varphi\varrho = 140^{\circ}36'$ ;  $35^{\circ}42'$   
 berechnet:  $\varphi\varrho = 145^{\circ}0'$ ;  $35^{\circ}46'$

An Kryst. 9 mit vier schmalen Flächen mit verbreitertem Reflex.

$B = \frac{3}{2}(335)$  an mehreren Krystallen beobachtet. Sicher aber nur durch eine Fläche an Kryst. 3 und eine schmale aber gute an Kryst. 4.

Krystall Nr.	Gemessen		Berechnet	
	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
3	$135^{\circ}30'$	$39^{\circ}56'$	$135^{\circ}0'$	$40^{\circ}49'$
4	$135^{\circ}7'$	$39^{\circ}42'$	$135^{\circ}0'$	„

Es ist eine schwache Form.

$u = 1\frac{1}{2}(212)$ . An Kryst. 1 mit einer Fläche beobachtet, an Kryst. 4 mit zwei Flächen, an Kryst. 5 mit sieben Flächen.

Positionswinkel.

Krystall Nr.	Gemessen		Berechnet	
	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
1	$46^{\circ}46'$	$67^{\circ}50'$	$45^{\circ}0'$	$70^{\circ}34'$
4	$43^{\circ}30'$	$68^{\circ}39'$	$45^{\circ}0'$	„
	$44^{\circ}37'$	$70^{\circ}3'$	$45^{\circ}0'$	„
5	$435^{\circ}32'$	$69^{\circ}58'$	$435^{\circ}0'$	„
	$435^{\circ}35'$	$67^{\circ}57'$	$435^{\circ}0'$	„
	$37^{\circ}47'$	$48^{\circ}6'$	$26^{\circ}34'$	$48^{\circ}44'$
	$28^{\circ}32'$	$48^{\circ}34'$	$26^{\circ}34'$	„
	$46^{\circ}29'$	$70^{\circ}23'$	$45^{\circ}0'$	$70^{\circ}34'$

Die Flächen sind sehr klein, doch giebt ihnen ihre häufige Wiederholung einige Wichtigkeit.

$\psi = +\frac{1}{2}\frac{1}{4}(214)$ , eine beim Pyrit wichtige Form, findet sich an Kryst. 4 mit drei Flächen, an Kryst. 5 mit zwei Flächen. Die Flächen sind sehr klein und stark glänzend.

## Positionswinkel.

Krystall Nr.	Gemessen		Berechnet	
	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
4	147° 2'	79° 45'	146° 34'	77° 23'
	65 49	78 46	63 26	"
	167 46	66 40	165 58	64 7
5	75 48	65 5	75 58	"
	152 52	29 0	153 26	29 12

$\pi = -\frac{1}{2}\frac{1}{2}(213)$  findet sich an Kryst. 4 mit einer wohlbegrenzten Fläche von gutem Reflex. Die Positionswinkel sind:

gemessen:  $\varphi \varrho = 147^\circ 5'$ ;  $74^\circ 57'$

berechnet:  $\varphi \varrho = 146^\circ 49'$ ;  $74^\circ 30'$

Die Uebereinstimmung ist befriedigend. Die Form kann als gesichert angesehen werden.

$\rho \pi = +\frac{1}{2}\frac{1}{2}(315)$  wurde an Kryst. 5 mit einer kleinen dreieckigen Fläche gefunden. Die Positionswinkel sind:

gemessen:  $\varphi \varrho = 48^\circ 50'$ ;  $79^\circ 27'$

berechnet:  $\varphi \varrho = 49^\circ 2'$ ;  $80^\circ 16'$

Bei der guten Uebereinstimmung ist die Form sehr wahrscheinlich, doch wäre eine Bestätigung erwünscht. Sie wurde bis dahin noch mit einem ? versehen.

$\rho D = +\frac{1}{2}\frac{1}{2}(326)$  mit einer Fläche an Kryst. 7 beobachtet. Messung und Rechnung stimmen nicht sehr gut. Die Form bedarf der Bestätigung.

Die Positionswinkel sind:

gemessen:  $\varphi \varrho = 159^\circ 40'$ ;  $64^\circ 39'$

berechnet:  $\varphi \varrho = 164^\circ 34'$ ;  $64^\circ 37'$

Winkeltabelle<sup>1)</sup>.

Nr.	Buchstab.	Symbol	Miller	$\varphi$	$\varrho$	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_0$	$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\frac{x}{y}$ (Prismen) (x : y)	$y$	$d =$ $\lg \varrho$
1	c	0	004	—	90 0'	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	0	0	0
		00	010	00 0'	90 0	"	90 0'	"	90 0	"	∞	∞
2	a	0 $\frac{1}{2}$	043	"	48 26	"	48 26	"	48 26	"	0,3333	0,3333
		03	034	"	74 34	"	74 34	"	74 34	"	3,0000	3,0000
		∞3	130	48 26	90 0	90 0	90 0	48 26	"	0,3333	∞	∞
3	g	0 $\frac{2}{3}$	025	0 0	24 48	0 0	24 48	0 0	24 48	0	0,4000	0,4000
		0 $\frac{5}{6}$	052	"	68 42	"	68 42	"	68 42	"	2,5000	2,5000
		∞ $\frac{2}{3}$	250	24 48	90 0	90 0	90 0	24 48	"	0,4000	∞	∞

1) In der Winkeltabelle wurden die  $\pm$  Formen nicht getrennt.

Nr.	Buchstab.	Symbol	Miller	$\varphi$	$\varrho$	$\xi_0$	$\eta_0$	$\xi$	$\eta$	$x$ (Prismen) ( $x:y$ )	$y$	$d =$ $\frac{1}{4} \varrho$
4	$c$	$\frac{01}{02}$	012	00 0'	260 84'	00 0'	260 34'	00 0'	260 34'	0	0,5000	0,5000
		$\frac{02}{02}$	024	"	63 26	"	63 26	"	63 26	"	2,0000	2,0000
		$\frac{002}{02}$	120	26 34	90 0	90 0	90 0	26 34	"	0,5000	$\infty$	$\infty$
5	$h$	$\frac{01}{02}$	035	0 0	30 58	0 0	30 58	0 0	30 58	0	0,6000	0,6000
		$\frac{02}{02}$	053	"	59 2	"	59 2	"	59 2	"	1,6667	1,6667
		$\frac{002}{02}$	350	30 58	90 0	90 0	90 0	30 58	"	0,6000	$\infty$	$\infty$
6	$b$	$\frac{01}{02}$	023	0 0	33 44	0 0	33 44	0 0	33 44	0	0,6667	0,6667
		$\frac{02}{02}$	032	"	56 18	"	56 18	"	56 18	"	1,5000	1,5000
		$\frac{002}{02}$	230	33 44	90 0	90 0	90 0	33 44	"	0,6667	$\infty$	$\infty$
7	$d$	$\frac{01}{02}$	044	0 0	45 0	0 0	45 0	0 0	45 0	0	1,0000	1,0000
		$\frac{002}{02}$	440	45 0	90 0	90 0	90 0	45 0	"	1,0000	$\infty$	$\infty$
8	$k$	$\frac{1}{14}$	444	"	19 28	44 2	44 2	13 38	13 38	0,2500	0,2500	0,3535
		$\frac{1}{14}$	444	44 2	76 22	45 0	75 58	"	70 32	1,0000	4,0000	4,1234
9	$m$	$\frac{1}{13}$	413	45 0	25 44	18 26	18 26	17 33	17 33	0,3333	0,3333	0,4714
		$\frac{1}{13}$	431	18 26	72 27	45 0	71 34	"	64 45	1,0000	3,0000	3,1628
10	$q$	$\frac{1}{12}$	442	45 0	35 16	26 34	26 34	24 5	24 5	0,5000	0,5000	0,7074
		$\frac{1}{12}$	421	26 34	65 51	45 0	63 26	"	54 44	1,0000	2,0000	2,3360
11	$B$	$\frac{2}{13}$	335	45 0	40 19	30 58	30 58	27 13	27 13	0,6000	0,6000	0,8485
		$\frac{2}{13}$	353	30 58	62 46	45 0	59 2	"	19 41	1,0000	1,6667	1,9437
12	$p$	1	111	45 0	54 44	45 0	45 0	35 16	35 16	1,0000	1,0000	1,4142
13	$u$	$\frac{1}{2}$	422	26 34	48 11	26 34	"	19 28	44 48	0,5000	1,0000	1,1180
		$\frac{1}{2}$	221	45 0	70 31	63 26	63 26	44 48	"	2,0000	2,0000	2,8284
14	$\psi$	$\frac{1}{24}$	424	26 34	39 12	44 2	26 34	12 36	25 52	0,2500	0,5000	0,5590
		$\frac{1}{24}$	442	44 2	64 7	26 34	63 26	"	60 47	0,5000	2,0000	2,0615
		$\frac{1}{24}$	241	26 34	77 23	63 26	75 58	25 52	"	2,0000	4,0000	4,4721
15	$? D$	$\frac{1}{23}$	236	33 44	34 0	18 26	26 34	16 36	25 22	0,3333	0,5000	0,6009
		$\frac{1}{23}$	263	18 26	64 37	33 44	63 26	"	59 0	0,6667	2,0000	2,1130
		$\frac{1}{23}$	362	26 34	73 24	56 18	71 34	25 22	"	1,5000	3,0000	3,3544
16	$x$	$\frac{1}{23}$	423	"	36 42	18 26	33 44	15 30	32 18	0,3333	0,6667	0,7458
		$\frac{1}{23}$	432	18 26	57 41	26 34	56 18	"	53 18	0,5000	1,5000	1,5814
		$\frac{1}{23}$	231	33 44	74 30	63 26	71 34	32 18	"	2,0000	3,0000	3,6055
17	$? x$	$\frac{1}{35}$	435	18 26	32 18	14 18	50 58	9 44	30 28	0,2000	0,6000	0,6325
		$\frac{1}{35}$	453	14 18	59 32	18 26	59 2	"	57 44	0,3333	1,6667	1,6996
		$\frac{1}{35}$	351	30 58	80 16	71 34	78 44	30 28	"	3,0000	5,0000	5,8340



### III. Beitrag zur Zwillingsbildung.

Von

C. Viola in Rom.

(Mit 9 Textfiguren.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> glaube ich bewiesen zu haben, dass die Krystallindividuen sich in der Weise gruppieren, dass ihre ausgebildeten Elemente zum Parallelismus neigen, und zwar um so mehr, je weniger der Krystallisationsprozess während der Bildung der einzelnen Individuen gestört war.

Wie man aus dem Habitus eines Krystalles auf dessen mögliche Zwillingsbildungen schliessen kann, so kann man umgekehrt aus der Art der Zwillingsbildung den Habitus des Krystalles ableiten, welcher im Augenblick der Verbindung der einzelnen Individuen stattfand. Dieses enge physikalische Verhältniss zwischen dem Habitus der Krystalle und der wahrscheinlichen Verbindung der einzelnen Individuen kann nicht immer genügend beschrieben werden durch das Princip einer 180°-Drehung, wie Haüy es wollte, oder durch eine Drehung von 120°, 90°, 60°, wie Mallard vorgeschlagen hat.

Ich habe mir in vorliegendem Aufsatze die Aufgabe gestellt, das Princip, welches die Verbindung der Krystalle beherrscht, auf einige Zwillingsbildungen, die man an den Feldspäthen beobachtet, auszudehnen, und specieller werde ich mich bei der Zwillingsbildung des Orthoklases nach dem Bavenoer Gesetz aufhalten. Dann werde ich auch auf einige andere, bei den Feldspäthen häufige Verzwillingungen kommen. Zu diesem Zwecke habe ich Feldspäthe von verschiedenen Fundorten geprüft. Mit Erlaubniss von Prof. U. Grubenmann durfte ich die Feldspäthe durchgehen, die sich in der Sammlung des eidgen. Polytechnikums in Zürich befinden, Prof. Groth öffnete mir die reiche Sammlung des mineralogischen Museums von München; Prof. Grubenmann hat mir auch freundlichst erlaubt, dass ich bei

---

1) C. Viola, Beitrag zur Zwillingsbildung. Diese Zeitschr. 36, 234.

Voigt & Hochgesang in Göttingen zwei Zwillinge der Sammlung schneiden und schleifen liess. Andererseits konnte ich einige Messungen machen an den Feldspathzwillingen des Staatsmuseums in München.

### Zwillinge nach dem Bavenoer Gesetz.

Es gibt verschiedene, ich möchte sagen, typische Fundorte der Zwillingbildungen nach dem Bavenoer Gesetz. So schön auch die Exemplare, die ich zu Gesicht bekommen habe, waren, so eigneten sich doch nur wenige zu Messungen; ich meine zu Messungen, welche für unsere Zwecke brauchbar sind. Da die Krystalle meistens gross sind, so bieten sie sehr viele Vicinalflächen, bei denen es nicht leicht ist, die rationalen Orte zu bestimmen zum Zwecke der Orientirung. Immerhin habe ich einige Messungen an den besten Krystallen des Münchener mineralogischen Museums vornehmen können, wie man später sehen wird.

Man nennt gewöhnlich nach Weiss<sup>1)</sup> Bavenoer Gesetz die Regel, nach welcher zwei Orthoklasindividuen in der Weise verbunden sind, dass sie die zwei Flächen (004) und (040) gegenseitig gemeinschaftlich haben. Man hat dieses Gesetz definirt, indem man seine Zuflucht zur Fläche (024) oder ( $0\bar{2}4$ ) genommen hat; man hat nämlich gesagt, dass eines der Individuen dieser Zwillingbildung sich gegenüber dem anderen in einer solchen Lage befinde, als ob es um die auf der Fläche (024) oder resp. ( $0\bar{2}4$ ) senkrechte Axe um  $180^\circ$  gedreht worden wäre. Diese Fläche ist die Zwillingsebene und die zu ihr normale Gerade ist die Zwillingssaxe. So finden wir schon bei Haüy die Bavenoer Zwillinge definirt, freilich aber nicht unter diesem Namen. Wir finden sie in der gleichen Weise bei Mohs, Hartmann, Naumann, Quenstedt und in allen späteren Mineralogien<sup>2)</sup>. Ich glaube, man muss das Prinzip, dass die Zwillinge im Allgemeinen durch eine Drehung um  $180^\circ$  entstehen, Haüy zuschreiben.

Bevor ich meine Beobachtungen auseinandersetze, erlaube ich mir, einige Winkel zu geben, die die häufigsten Flächen der Zwillinge nach dem Bavenoer Gesetz unter einander bilden, nämlich nur jene Winkel, welche uns zur Vergleichung dienen. Zur grösseren Klarheit sind die Lagen, um die es sich handelt, in der beigegebenen stereographischen Projection

1) Ch. S. Weiss, Betrachtung des Feldspathsystems in der viergliedrigen Stellung. Abh. der königl. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1835, S. 284—349.

2) F. Mohs, Grundriss der Mineralogie 1824, 2, 290.

C. F. A. Hartmann, Mineralogie. 1829, 27, 18—21.

C. Fr. Naumann, Krystallographie. 1830, 2, 340.

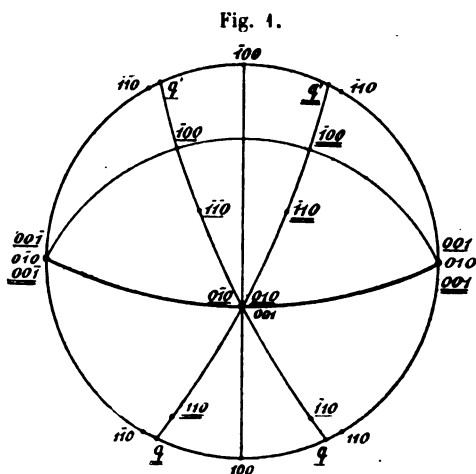
Quenstedt, Mineralogie. 1855, S. 484.

Breithaupt, Handb. d. Miner. S. 494.

Auch: J. R. Romé de l'Isle, Cristallogr. 1783, 4, Taf. III.

R. J. Haüy, Traité de Min. 1801, 2, 599.

(Fig. 4.) wiedergegeben. Dort sind drei nach dem Bavenoer Gesetz angeordnete Individuen dargestellt; d. h. ein Individuum befindet sich in gewöhnlicher Stellung, die respectiven Pole der Flächen oder besser der rationalen Oerter sind ohne Unterstreichung bezeichnet. Die zwei anderen Individuen haben die Fläche (040) resp. (0 $\bar{4}$ 0) in der Fläche (004) des ersten Individuums, und die Axe der Zone [100] ist gemeinschaftlich. Um diese beiden Individuen in der Projection von einander zu unterscheiden habe ich die resp. Symbole ihrer rationalen Pole ein oder zwei Mal unterstrichen. So stellt also die genannte stereographische Projection einen nach dem Bavenoer Gesetz gebildeten Drilling dar. Es ist nicht nöthig,



ihn als Vierling aufzufassen, und man hat es auch nicht gethan, da das vierte Individuum in Bezug auf die anderen drei keine neuen Daten hinzufügt. Von den drei Individuen des Drillings befinden sich das erste und das zweite, sowie ihrerseits das erste und das dritte unter sich in reziproker Lage nach dem Bavenoer Gesetz; das zweite und das dritte dagegen befinden sich in doppelter Lage nach dem Gesetze, welches man nach Blum<sup>1)</sup> mit dem Namen Manebacher Gesetz bezeichnet. In der Berechnung, welche ich hier folgen lasse, habe ich angenommen, dass (040) und (004) der einzelnen Individuen sich gegenseitig decken. Wenn man jedoch (024) als Zwillingsebene annimmt, so erfolgt diese Deckung nicht genau. Aber der Unterschied ist klein und beträgt nur einige Minuten; man kann jedenfalls nicht von dieser Differenz ausgehen, um das genannte Gesetz zu verificiren.

Wenn man von den folgenden Constanten für den Orthoklas ausgeht:

$$\begin{array}{ll} (001) : (100) = 63^{\circ} 57', & \\ (110) : (1\bar{1}0) & 64 \quad 13, \\ (001) : (0\bar{2}1) & 44 \quad 56,5, \end{array}$$

so kommt man zu folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} (100) : q &= (\underline{100}) : q' = 23^{\circ} 42,5' \\ (010) : q &= (0\bar{1}0) : q = 66^{\circ} 17,5' \end{aligned}$$

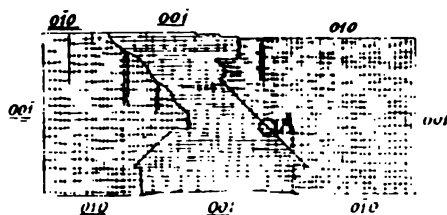
4) Blum, N. Jahrbuch f. Miner. etc. 1863, 343.

$$(110):q = (\bar{1}\bar{1}0):q = 6^{\circ}53,5'$$

(001):(\bar{1}\bar{1}0)	59 23,5
(110):(\bar{1}\bar{1}0)	10 40
(\bar{1}\bar{1}0):q	54 19
(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0)	54 29
(110):(\bar{1}\bar{1}0)	44 25
(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0)	78 42
(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0)	77 44

Orthoklaszwillinge nach dem Bavenoer Gesetze, welche von Baveno (Oberitalien) stammen, sind in ziemlich grosser Auswahl sowohl im Züricher Museum als auch im Staatsmuseum von München vorhanden. Sie haben das Aussehen eines quadratischen oder viereckigen, meistens in die Länge gezogenen, durch die Spaltungsörter (001 und 010) der beiden Individuen gebildeten Prismas. Oft sind diese Zwillinge schmal und lang wie ein viereckiges Stäbchen. Sie sind rosafarben oder milchweiss und fast nie durchsichtig. Die physikalische Beschaffenheit der beiden Flächen (001 und 010) ist ausserordentlich mannigfaltig: die eine ist glänzender als die andere und senkrecht zur Kante [100] gestreift, die andere ist schräg gestreift. Wenn diese Flächen in eine einzige Ebene fallen, so springt der physikalische Charakter der einen Fläche sofort ins Auge in Bezug auf den physikalischen Charakter der anderen. Ausser diesen zwei Flächen, die dem Zwillinge das Aussehen eines tetragonalen Prismas verleihen, wie Weiss definiert hat, besitzt der Zwilling noch Endflächen, welche häufig wechseln und das Prisma abschliessen. Diese letzteren gehören zu den rationalen Oertern {110}, {130}, {\bar{1}\bar{1}1}, {101}, {201}. Nie wird man eine Spur von den Oertern {021} bemerken, welche folglich wenig Wahrscheinlichkeit in der Entwicklung des Orthoklases haben. Die zwei Flächen (001) und 010 sind an den beiden Individuen eines Zwillings gleich stark entwickelt, oder aber eine derselben ist stärker entwickelt als die andere; im ersteren Falle nimmt der Zwilling die Gestalt eines vollkommen quadratischen Prismas, im zweiten Falle die Form eines rechtwinkligen Prismas an,

Fig. 2.



von dem eine Fläche (001) oder 010 mehr entwickelt ist als die andere. Die Verwachsungsebene zwischen den beiden Individuen ist im Allgemeinen ausserordentlich bizarr; sie ist jedoch immer durch ein aufeinander folgendes Auftreten der beiden Flächen (001) und 010 gebildet. Dieses succes-

sive Abwechseln zweier Flächen ist oft mit blossem Auge wahrnehmbar, oft mit der Lupe, und auf jeden Fall erscheint es im Mikroskop. Die

Fig. 2 giebt den transversalen Schnitt eines Drillings des mineralogischen Museums vom Polytechnikum in Zürich, im Katalog mit der Nummer Po.v. 399 bezeichnet. Da sieht man die bizarre Form, welche die beiden Verwachsungsflächen annehmen. Oft macht diese Fläche mit (010) und (001) einen Winkel von  $45^\circ$ , oft bildet sie irgend einen anderen Winkel. Ein aus dem Schnitte im Punkte A genommenes Stück dieser Verwachsungsfläche befindet sich, mit dem Mikroskop vergrößert, in Fig. 3; die die ge-

Fig. 3.

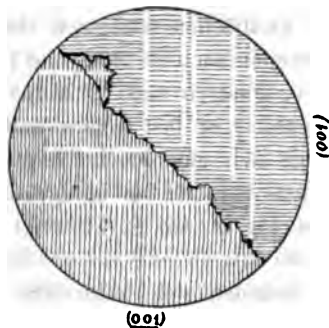
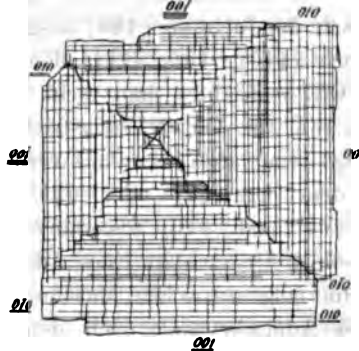


Fig. 4.



nannte Verwachsungsfläche bildende Auszackung zeigt diese Abbildung deutlich. Ein im Museum von Zürich vorhandener Querschnitt, nicht von einem Bavenoer Zwillings, wie die Fig. 4 giebt, sondern von einem Adulardrilling nach dem Bavenoer Gesetz, ist in der Fig. 4 wiedergegeben, wobei die durch die beiden Verwachsungsflächen gebildete Auszackung mit bloßem Auge sichtbar ist.

In dem Museum von München, welches sehr reich an Feldspäthen ist, befinden sich Feldspäthe mit ganz gleichem Habitus wie die Bavenoer Zwillinge, sogar im Aussehen der Flächen und in der Undurchsichtigkeit. Wo dieser Habitus vorkommt, fehlt diese Verzwillingung nie. So z. B. sind die Orthoklase von Striegau in Schlesien nach [100] ausgebildet mit den Flächen (004) und (010), die fast unter einander ausgeglichen sind; solche Orthoklase sind immer nach dem Bavenoer Gesetze verzwillingt. Sobald aber die Striegauer Krystalle den Habitus mit den vorherrschenden Flächen {010} und Richtung [004] tragen, bemerken wir alsbald das Karlsbader Gesetz. Der Orthoklas von Cunnersdorf im Riesengebirge ist nach [100] ausgebildet und zeigt die Verwachsung nach dem Manebacher Gesetze. Die Orthoklase dieses letzteren Fundortes sind bald nach [100], bald nach [004] ausgebildet; im ersteren Falle ist die Verwachsung der Individuen mit gemeinschaftlichem [100] vorhanden, und im zweiten Falle mit gemeinschaftlichem [004]. Der Orthoklas von Striegau trägt ebenfalls den Habitus desjenigen von Baveno und besitzt auch die gleiche Zwillingen-

bildung. Auch der Orthoklas von Nakatsugawa — Prov. Mino (Japan) — hat den gleichen Habitus wie die Bavenoer Orthoklase und ist nach dem gleichen Gesetze wie diese verwachsen.

Nun gehen wir zu einem anderen Typus des Orthoklas über, nämlich zum Adular. Reich an Adularkrystallen verschiedener Fundorte sind die Museen von Zürich und München. — Der Adular zeigt sich unter zwei verschiedenen Habitus.

Einer derselben ist identisch mit dem Habitus von Baveno, wo (040) und (004) mehr oder weniger gleichmässig entwickelt sind; der Zwillingsbildung ist nach der Richtung [100] ausgebildet. Die Endflächen schliessen sich an die Orte {110}, {101}, {111} deutlich und zuweilen auch an {201} und {130} an. Oft beobachtet man nicht nur Zwillinge, sondern auch Drillings- und Vierlinge. Die Verwachsungsfläche der Individuen ist fast immer unregelmässig. Und auch wenn als Verbindungsebene sich eine Fläche zeigt, die sich dem Orte (021) oder (0 $\bar{2}$ 1) nähert, auch dann ist sie unregelmässig aus (004) und (040) zusammengesetzt. Die Fig. 3 auf S. 74 zeigt uns eben einen Querschnitt eines Adularvierlings.

Im eidgenössischen Museum in Zürich befinden sich zahlreiche und schöne Adularkrystalle nach dem Habitus und der Zwillingsbildung von Baveno. Alle kommen vom Monte Fibbia (St. Gotthard). Diese Adularkrystalle sind meistens von Chlorit überzogen; die Flächen, an denen die durch den Chlorit hervorgerufene Trübung am stärksten hervortritt, sind {101}, {130}, {201}, {111}. Das Staatsmuseum in München besitzt viele solcher Adularzwillinge mit Bavenohabitus; die meisten derselben stammen vom St. Gotthard, aber auch vom Wallis und aus dem Zillerthal und dem Habachthal.

Der zweite Habitus, den der nach dem Bavenoer Gesetz verzwillingte Adular aufweist, ist der, welcher von verschiedenen Localitäten der Alpen stammt, aber speciell aus dem Ober-Wallis. Dort handelt es sich nicht eigentlich um Zwillinge, sondern stets um Vierlinge, die wie ein griechisches Kreuz aussehen, mit stark ausgebildeten Flächen {110} und {001}, {101}, welche Orte durch stark gestreifte Flächen zum Vorschein treten.

Um diesen vom Bavenoer Habitus zu unterscheiden, möchte ich ihn Walliser Habitus nennen, denn die schönsten Exemplare desselben stammen doch immer aus dem Ober-Wallis. Das Staatsmuseum von München besitzt jedoch auch schöne Exemplare von verschiedenen anderen Fundorten, so von Stillupp (Zillerthal), Schwarzenstein, Cavradi (Tavetsch), Medels, Rauris, Habachthal, Furka (Schweiz).

Die Beobachtungen zeigen uns also, dass die Bavenoer Zwillinge mit zweierlei Habitus des Orthoklas verbunden sind, nämlich mit dem Bavenoer Habitus und mit dem Walliser Habitus. Der Orthoklas erscheint aber in der Natur unter verschiedenen Gestalten; gewöhnlich herrschen die Spal-

tungsörter {001} und {010} und die Oerter {110} vor, welche letztere eine unvollkommene Spaltung aufweisen; ausser diesen Oertern ist {201} da; in zweiter Linie erscheinen {100}, {130} und {104}. Die dominirenden Zonen sind gewöhnlich [100], [010] oder [001], welche einzeln oder zu zweit herrschen können. Beim Bavenoer Habitus kommt die höchste Entwicklung der Richtung [100] und den beiden Oertern {010} und {001} zu, welche beide in gleichem Grade herrschen. Ich bin noch weit davon entfernt zu fragen, weshalb dieser specielle Habitus dem Orthoklas zukommt; aber folgende Thatsache können wir durch die Erfahrung beweisen: Wenn wir längliche kleine Prismen von Orthoklas nach irgend einer Richtung schneiden, und wir sie in eine Flüssigkeit mit gleichem specifischem Gewichte tauchen, wo sie sich frei orientiren können, so werden wir wahrnehmen, dass sie sich meistens nach ihrer verlängerten Richtung vereinigen, wie irgend welche andere Stäbchen, die keine Krystalle sind.

Wenn wir also einer speciellen Structur und speciellen äusseren Bedingungen die Bildung des Bavenoer Habitus zuschreiben können, brauchen wir andererseits weder zu einer speciellen Theorie noch zu einer speciellen Struktur unsere Zuflucht zu nehmen, um die Zwillingsbildung zu erklären: Die Verzwillingung nach dem Bavenoer Gesetz und der Bavenoer Habitus sind unter sich eng verbunden.

Wir können nicht umhin anzunehmen, dass die Orthoklasindividuen mit Bavenoer Habitus, sowie andere Individuen mit anderem Habitus, sich auf sehr verschiedene Weisen mit einander verbinden können, aber diejenigen, welche die Richtung parallel zu [100] besitzen und Bavenoer Habitus haben, werden vorherrschen; ferner haben unter allen den Individuen, welche mit der gemeinsamen Richtung [100] auftreten, diejenigen die grösste Wahrscheinlichkeit, welche die Oerter {010} und {001} gegenseitig oder identisch parallel oder nahezu parallel haben.

Es handelt sich also bei den Individuen mit Bavenoer Habitus in erster Linie um die gemeinschaftliche Richtung [100], in zweiter Linie um die beiden Oerter {010} und {001}, welche entweder gegenseitig oder identisch zur Deckung kommen. Nachdem die Individuen sich mit einander verbunden haben, fahren sie, wegen des Bavenoer Habitus, fort zu wachsen mit den Verbindungsflächen {001} und {010}.

Wir sehen, dass die Form {021} in diese Erscheinung gar nicht gehört, und die Drehung um  $180^\circ$  in der zu dieser Form gehörenden Fläche stellt deshalb nur eine Fiction vor, die mit dem Hauptphänomen nichts zu thun hat. Uebrigens ist die Form {021} bei dem Orthoklas so unwahrscheinlich im Verhältniss zu {001} und {010} oder auch {110}, {104}, {201}, dass sie sich weder beim Bavenoer Habitus noch beim Walliser Habitus zeigt.

Nun müssen wir aber untersuchen, wie sich diese Ergebnisse zu dem

Walliser Habitus des Adular verhalten. Wenn wir von diesem Habitus eine Verbindung erwarten dürfen, so ist es die gegenseitige Deckung der Richtungen  $[010]$  und  $[001]$ , da sie gleich ausgebildet sind, oder der rationalen Oerter  $\{110\}$ . Und doch ist die Verbindung nach dem Bavenoer Gesetz auch mit dem Walliser Habitus des Orthoklas innig verknüpft. Ich glaube, dass dieser Habitus eine Unregelmässigkeit in der Entwicklung des Adulars darstellt. Jedenfalls sind alle rationalen Oerter, welche beständig beim Walliser Adular vorkommen, durch eine grosse Anzahl von Vicinalflächen dargestellt. Die Flächen  $\{110\}$  nicht weniger als die Flächen  $\{001\}$  und  $\{101\}$  sind stark gestreift und so krumm, dass es schwierig ist, eine genaue Bestimmung der genannten rationalen Oerter ohne Zuhülfenahme der beiden Spaltungen zu erhalten. An den kleinen Krystallen mit Walliser Habitus ist der Ort  $\{010\}$  kaum angedeutet; an den grossen Krystallen ist er vollkommen verschwunden. Alles dies weist auf einen anormalen Zustand während des Wachsthumms der Adulare hin. Wir dürfen also nicht fürchten, eine gewagte Hypothese aufzustellen, wenn wir annehmen, der Walliser Habitus sei die Folge der Wachsthumsumstände, und der ursprüngliche Habitus des Adulars sei derjenige von Baveno gewesen.

Wenn es wahr ist, dass sich die Individuen immer nach ihren vorherrschenden Elementen verbinden, können wir erwarten, dass die Deckung dieser Elemente nicht immer eine vollkommene sei. In unserem Falle müssen wir Verzwillingungen nach dem Bavenoer oder nach dem Manebacher Gesetz erwarten, wo der Parallelismus der Elemente nicht so vollkommen ist, wie die Theorie verlangt. Und dies bewahrheitet sich in der That auch an den besten Zwillingen, welche wir besitzen.

Ein Adularkrystall von der Furka (Schweiz), der dem Museum von München gehört, ist aus vier kreuzweise angeordneten Individuen nach dem Bavenoer und nach dem Manebacher Gesetz gebildet. Die Messungen, welche ich an diesem Vierling machen konnte, beziehen sich auf die Spaltungsörter  $\{010\}$ ,  $\{001\}$  und auf die zu den Oertern  $\{110\}$  gehörenden mittleren und starken Reflexe der einzelnen Individuen. Ich bezeichne die einzelnen Individuen mit 1, 2, 3, 4. Hier folgt das Resultat:

$$\begin{array}{ll}
 (110)_2 : (\bar{1}\bar{1}0)_3 & = 40^\circ 43' \\
 (\bar{1}\bar{1}0)_2 : (\bar{1}\bar{1}0)_1 & 45 \quad 40\frac{1}{2} \\
 (\bar{1}\bar{1}0)_3 : (\bar{1}\bar{1}0)_4 & 44 \quad 50 \\
 (\bar{1}\bar{1}0)_3 : (\bar{1}\bar{1}0)_4 & 47 \quad 40 \\
 (\bar{1}\bar{1}0)_1 : (\bar{1}\bar{1}0)_4 & 79 \quad 49 \\
 (\bar{1}\bar{1}0)_3 : (\bar{1}\bar{1}0)_1 & 79 \quad 44 \\
 (\bar{1}\bar{1}0)_3 : (\bar{1}\bar{1}0)_3 & 79 \quad 38
 \end{array}$$

Man möge diese Zahlen mit denjenigen der Zusammenstellung auf S. 70



vergleichen, und man wird daraus schliessen, dass der Zwilling nicht vollkommen nach der Regel gebaut ist.

Ein Zwillingsskrystall aus Obergoms (Wallis), ebenfalls aus dem Münchener Museum, ist aus zwei nach dem Bavenoer Gesetz zusammengewachsenen Individuen gebildet, bei denen die Verwachsungsebene regelmässig ist und mit  $\{010\}$  und  $\{001\}$  einen Winkel von ca.  $45^\circ$  einschliesst. Die Messungen, die man daran hat vornehmen können, sind folgende:

$$\begin{array}{l} (001)_1 : (001)_2 = 90^\circ 4' \\ (\bar{1}\bar{1}0)_1 : (\bar{1}\bar{1}0)_2 \quad \quad 3 \quad 28 \end{array}$$

Die Spaltungen  $\{001\}$  dieses Zwillingsskrystalles sind vollkommen, die zu den Oertern  $\{110\}$  gehörigen Flächen sind gestreift, und die zu den Oertern  $\{310\}$  gehörigen Flächen sind alle mit Chlorit überzogen und daher trüb. Ein wenig Chlorit beobachtet man ebenfalls auf den zu den Oertern  $\{110\}$  gehörenden Flächen.

Ein schöner Adular von der Furka (Schweiz) mit Walliser Habitus, durchsichtig, mit chloritfreien Flächen, trägt im Acq.-Katalog von 1871 des Münchener Museums die Nummer 704. Ein kleiner Krystall (2) ist demselben angewachsen und tritt aus der Fläche  $\{110\}$  heraus. Einige Messungen haben bei diesem Krystalle ergeben:

$$\begin{array}{l} (\bar{1}\bar{1}0)_1 : (\bar{1}\bar{1}0)_2 = 52^\circ 40' \\ (\bar{1}\bar{1}0)_1 : (\bar{1}\bar{1}0)_2 \quad \quad 79 \quad 4 \end{array}$$

So bestätigen also die Beobachtungen vollauf das Princip:

1. Die im Orthoklas vorherrschende Richtung  $[400]$  ist diejenige, welche in der Verbindung der einzelnen Individuen zum Parallelismus neigt;
2. die Oerter  $\{010\}$  und  $\{001\}$  neigen dazu, sich gegenseitig zu decken.

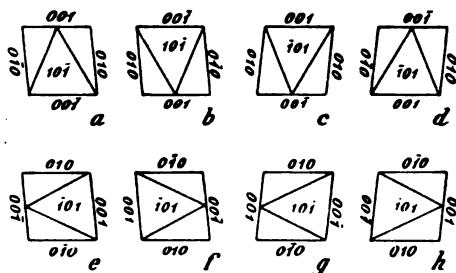
Durch eine Drehung von  $180^\circ$  und durch die ideale Zwillingsebene  $\{021\}$  können diese Erscheinungen nicht vollständig beschrieben werden.

Bei den Plagioklasen ist der Bavenoer Zwilling äusserst selten. Ich habe ihn ausschliesslich unter den Exemplaren des Münchener Museums am Periklin vom Kramkogel (Rauris) beobachtet; und doch ist das Museum von München gerade ausserordentlich reich an Plagioklasmaterial. Genaue Messungen sind bei diesen Plagioklaskrystallen nicht möglich, denn die Gestalten sind sehr unregelmässig und die Flächen stark gestreift. Einige Krystalle des Periklin vom Kramkogel sind nach  $\{001\}$ , andere nach  $\{010\}$  vorherrschend entwickelt. Nur bei wenigen findet man  $\{001\}$  und  $\{010\}$  gleichmässig ausgebildet. Gewöhnlich sind sie durch die gemeinsame Fläche  $\{004\}$  verbunden, indem sie dadurch den Periklin- oder den Manebacher-Zwilling erzeugen. Es gibt aber auch Verbindungen mit gemeinsamem  $[400]$ , und ferner  $\{010\}$  und  $\{001\}$  abwechselnd über einander gelegt. Unregelmässige Verwachsungen sind zahlreich; bei vielen tritt die Richtung

[100] nicht vollkommen gemeinsam auf, bei anderen wieder erscheint die Richtung [100] vollkommen gedeckt, aber der Art, dass die Fläche (040) eines Individuums mit der Fläche (004) des zweiten übereinstimmt, dagegen schliesst die Fläche (040) des letzteren mit der Fläche (004) des ersteren einen kleinen Winkel ein. Letztere Verwachsung möge mit der Bezeichnung Baveno II belegt sein, indem die gewöhnliche Verzwilligung mit

(004) und (040) abwechselnd vollkommen gemeinschaftlich, Baveno I heissen mag.

Fig. 5.



Ich setze hier (Fig. 5) schematisch neben einander die Feldspathkrystalle mit Bavenoer Habitus, also mit [400] stark ausgebildet und die übrigen Elemente gleichmässig zurücktretend; ich stelle sie so auf, dass sie die grösste Parallelität aufweisen. Im Ganzen sind acht reciproke Lagen möglich, *a, b, c, d, e, f, g, h*. Wenn wir sie aber mit einander verbinden, so ergeben sich nur neun verschiedene Verwachsungen, nämlich:

1. *a, b* Manebach
2. *a, c* mit (004) gemeinschaftlich
3. *a, d* - (004) -
4. *a, c* - (040) -
5. *a, d* - (040) -
6. *a, c* }
7. *a, f* } Baveno I
8. *a, g* }
9. *a, h* } Baveno II.

Beim Orthoklas deckt sich die 1. mit der 2. und 4., während die 3. und 5. ein paralleles Weiterwachsen darstellt; die 6. und 7. sind äquivalent, und sie decken sich mit 8. resp. 9.

Beim Plagioklas sind alle diese aus dem Bavenoer Habitus entspringenden Zwillingsgesetze denkbar. Und die grosse Unregelmässigkeit, welche beim Periklin von Kramkogel zu beobachten ist, zeigt an, dass höchstwahrscheinlich alle sieben Verwachsungen möglich sind.

Um den Wahrscheinlichkeitsgrad dieser Verwachsungen in den Vordergrund zu stellen, bemerken wir Folgendes:

Wenn die Krystallbildung ruhig und langsam vor sich geht, so haben wir die grösste Wahrscheinlichkeit für das Weiterwachsen der Krystalle, also für den vollkommenen Parallelismus. Tritt irgend welche Veranlassung auf für die Entstehung von verschiedenen Krystallen, so ist zuerst der

Parallelismus der Richtung  $[400]$  vorauszusetzen. In erster Linie werden Verknüpfungen auftreten, bei welchen auch andere Elemente zur Deckung gelangen, das sind 4, 6, 7; dann erst folgen die Verwachsungen 2, 3, 4, 5, 8, 9; endlich werden alle möglichen Verwachsungen mit nur  $[400]$  parallel auftauchen, während die ganz unregelmässigen Verwachsungen nur bei unruhiger Krystallisation denkbar sind.

Wenn wir die Verbindung der Krystalle auf dieses einfach mechanische Prinzip zurückführen, und den Bavenoer Habitus mit den bezüglichlichen Zwillingsgesetzen verknüpfen, welche mit demselben im Zusammenhange stehen, verschwindet die Nothwendigkeit, eine bestimmte Zwillingsebene parallel  $(021)$  und eine darauf senkrechte Zwillingssaxe in den Vordergrund stellen zu müssen, welche weder alles zu erklären, noch alles zu beschreiben vermögen; und wenn sie etwas bedeuten, was mit der Structur zusammenhängt, so entzieht es sich der Beobachtung gänzlich.

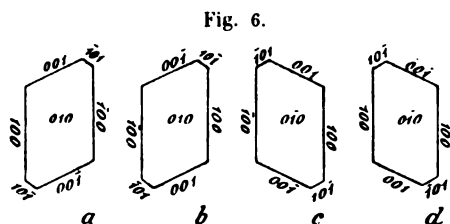
Ich glaube, es lässt sich erklären, warum das Bavenoer Gesetz unter den Plagioklasen selten ist. Die stärkste Ausbildung der Plagioklasse findet sich in der That entweder nach dem Spaltungsort  $(004)$  oder nach dem Spaltungsort  $(040)$ ; und ein vollkommenes Gleichgewicht zwischen diesen beiden Oertern, wie es im Bavenoer Habitus vorkommt, findet sich fast nie; so dass die Verzwillingung nach dem Bavenoer Gesetze in den Plagioklasen eine seltene und für die Museen werthvolle Erscheinung ist. Bei ihnen ist hingegen die Zwillingsbildung nach dem Albitgesetz häufiger, sowie diejenige nach dem Karlsbader, Manebacher und Periklingesetz.

Wir wollen nun hier einen Zusatz folgen lassen, um ins Klare zu kommen über das Verhältniss zwischen diesen Gesetzen und den durch dieselben verbundenen Krystallhabitus.

### Ueber andere Feldspathzwillinge.

Die Verzwillingung nach dem Karlsbader Gesetze findet sich am Orthoklas und am Plagioklas immer, wenn bei den Krystallen die Richtung  $[004]$  und der Ort  $\{040\}$  vorherrschend sind. Wo dieser Karlsbader Habitus nicht vorhanden ist, da erscheint auch nicht das bezüglichliche Zwillingsgesetz. Alle Orthoklaskrystalle des Münchener Museums, welche aus über 50 Fundorten stammen, beweisen diese Thatsache. Mit demselben Habitus ist auch die Verzwillingung nach dem Albitgesetz verbunden; bei den monoklinen Feldspäthen deckt sich dieses Gesetz mit der vollkommenen parallelen Verwachsung.

Die beistehende Fig. 6 giebt die Lagen eines Plagioklaskrystalles an,



bei dem die rationalen Oerter  $\{040\}$  und  $\{004\}$  immer dieselben sind. Es giebt nur vier solche Lagen,  $a, b, c, d$ , welche folgende drei verschiedene Verbindungen hervorrufen können:

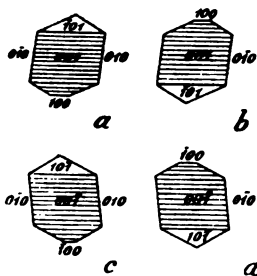
1.  $a, b$  . . . . . Albitgesetz,
2.  $a, c$  . . . . . Karlsbader Gesetz I,
3.  $a, d$  . . . . . Karlsbader Gesetz II.

Beim Orthoklas entspricht das Albitgesetz einem Weiterwachsen des Krystalles, während die zwei Zwillingsgesetze 2 und 3 übereinstimmen. Das wahrscheinlichste ist das Albitgesetz, da alle Kanten der Fläche  $\{040\}$  zur Deckung kommen; die zwei übrigen Gesetze sind gleich wahrscheinlich.

Der Periklinhabitus zeichnet sich durch die herrschende Fläche  $\{004\}$  aus und durch gleichmässiges Zurücktreten der übrigen Hauptelemente. Die Elemente  $\{010\}$  und  $\{110\}$  sind gleich ausgebildet; ausserdem kommt noch  $\{101\}$  vor. Die Richtungen  $[100]$  und  $[010]$  sind fast gleich; letztere ist

durch  $\{101\}$  und das Vorhandensein von zahlreichen Streifungen bestimmt, sie hat also bei der Verbindung der Krystalle den Vorzug vor den anderen Richtungen. Die Verwachsung, welche man hier zu erwarten hat, wird durch den Parallelismus von  $\{004\}$  und  $[010]$  bestimmt. In der Fig. 7 sind die vier möglichen Lagen des Krystalles zu letzteren Elementen parallel schematisch neben einander gestellt:  $a, b, c, d$ . Aus denselben gehen folgende verschiedene Verwachsungen hervor:

Fig. 7.



1.  $a, b$  . . . . . Manebacher Gesetz,
2.  $a, c$  . . . . . Periklingesetz,
3.  $a, d$  . . . . . Scopi-Gesetz<sup>1)</sup>.

Beim Orthoklas stimmt die Verbindung 2. mit dem vollkommenen Weiterwachsen des Krystalles überein; während 1. und 3. sich vollständig decken. Beim Plagioklas kommen alle drei Verwachsungen vor, Manebacher, Scopi- und Periklingesetz haben gleiche Wahrscheinlichkeit, da bei allen drei der vollständige Parallelismus der best ausgebildeten Elemente  $[010]$  und  $\{040\}$  zu Stande kommt. Wir wollen hier noch zwei Plagioklas-habitus anschliessen.

Den ersteren werde ich Mikrolithhabitus nennen, da er gern in Mikrolithenform bei den Eruptivgesteinen zu Hause ist. Seine charakteristischen ausgebildeten Elemente sind Richtung  $[100]$  und Fläche  $\{040\}$ , welche daher bei der Verwachsung zur Deckung kommen. Die vier

<sup>1)</sup> C. Viola, Feldspathstudien. Diese Zeitschr. 82, 305.

möglichen Lagen des Krystalles mit diesem Parallelismus sind in Fig. 8 schematisch zusammengestellt:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . — Aus denselben gehen drei mögliche verschiedene Verwachsungen hervor, nämlich:

1.  $a$ ,  $b$  . . . Albitgesetz,
2.  $a$ ,  $c$  . . . Karlsbadartiges Gesetz,
3.  $a$ ,  $d$  . . . Scopiartiges Gesetz.

Beim Orthoklas stimmt das 1. mit dem Weiterwachsen des Krystalles überein; das 2. und 3. decken sich vollständig und wurden bei dem Orthoklas nie beobachtet. Beim Plagioklas kommen sie aber vor, wie ich schon nachgewiesen habe<sup>1)</sup>.

Aus dieser Auseinandersetzung sehen wir, dass das Bavenoer Gesetz nur mit dem Bavenoer Habitus in Zusammenhang steht. Das Manebacher Gesetz stellt sich bei zwei Habitus des Plagioklases ein, nämlich beim Periklin- und beim Bavenoer Habitus; das Albitgesetz kommt ebenfalls bei zwei Habitus vor, nämlich beim Karlsbader und beim Mikrolithenhabitus. Wir sind daher berechtigt zu schliessen, dass Manebacher Zwillinge öfters vorkommen werden als Bavenoer Zwillinge und Periklinzwillinge; dass Zwillinge nach dem Albitgesetz öfters auftreten werden als Karlsbader Zwillinge; während die Karlsbader und Karlsbadartigen Zwillinge, sowie die Scopi- und ihnen ähnliche ebenso wahrscheinlich sein müssen.

Wir wollen endlich den letzten oben erwähnten Plagioklashabitus anführen, nämlich mit  $\{010\}$  vorherrschend und die zwei Richtungen  $[100]$  und  $[004]$  gleich ausgebildet. Drei Lagen werden offenbar vorkommen, bei denen  $\{010\}$  parallel ist und die Richtungen  $[004]$  und  $[100]$  abwechselnd parallel sind, nämlich  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , welche in der Fig. 9 schematisch abgebildet sind. Nur zwei verschiedene Verbindungen werden hier vorkommen können, welche in der vorigen Gruppierung nicht enthalten sind, nämlich:

1.  $a$ ,  $b$  . . . Strathblauer Gesetz I,
2.  $a$ ,  $c$  . . . Strathblauer Gesetz II.

Beim Orthoklas stimmen beide überein. Beim Plagioklas können sie vorkommen, wie ich nachgewiesen habe<sup>2)</sup>. Sie sind aber selten, da derjenige Habitus (Strathblauer Habitus) selten auftritt, wo  $[100]$  und  $[004]$

Fig. 8.

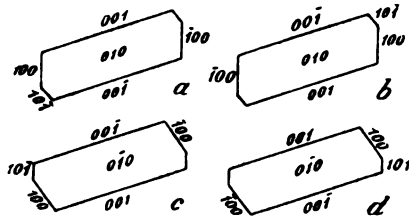
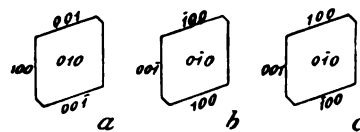


Fig. 9.



1) C. Viola, Beitrag zur Zwillingbildung. Diese Zeitschr. 36, 234.

2) Op. cit.

gleich entwickelt sind. Bei diesem Habitus sind natürlich alle jene Verbindungen möglich, welche wir bei dem Karlsbader und bei dem Mikrolithenhabitus hervorgehoben haben, so dass auch von diesem Standpunkte aus betrachtet die Verbindung nach dem Albitgesetz die häufigste unter allen Verbindungen sein wird.

### Folgerungen.

Alle diese Erscheinungen sind nicht vollkommen erklärlich durch das Princip der Drehung um  $180^\circ$ , und daher sollte man überhaupt von dieser Beschreibungsmethode absehen. Die Verzwillingung begreift nicht ausschliesslich nur die gegenseitige Lage zweier Individuen, sondern diese Lage und die Verwachsungsebene; bei ihnen handelt es sich nicht um gegenseitige geometrisch absolute Lage, sondern um eine approximative. Wir müssen also bei den Zwillingen nicht achten auf den Drehungswinkel eines Individuums mit Bezug auf ein anderes um diese oder jene Axe, sondern auf die sich deckenden Elemente; denn aus ihnen ergeben sich die vorherrschenden Flächen und Zonen und der Habitus des Krystalles. Mit dem Princip der Drehung um  $180^\circ$  um irgend welche Drehungsaxe kann man beliebige Zwillinge erhalten, die gewiss auch vorkommen können; durch das Princip des Zusammenfallens der vorherrschenden oder wahrscheinlichsten Elemente geht man von einem rein geometrischen Begriffe aus, und man dringt in das Wesen der Krystalle ein, welche nicht rationale geometrische Gebilde sind, sondern Gestalten, wo einige Elemente vorherrschen und andere stets weniger wahrscheinlich sind. Die in diesem Sinne verstandene Verzwillingung bildet die Ergänzung von dem, was man unter Krystall versteht.

Zwillinge, Krystallhabitus, Anziehungskräfte und Drehungen um bestimmte Winkel, um gewisse Richtungen können möglicherweise mit einander zusammenhängen; was wir aber direct durch Beobachtungen constatiren können, ist lediglich die innige Beziehung zwischen Zwillingen und Krystallhabitus; wir müssen uns daher auf letzteres beschränken.

Was die Verzwillingung der Feldspäthe anbelangt, so können wir unsere Untersuchung folgendermassen zusammenfassen: Bei den Feldspäthen kommen hauptsächlich dreierlei Habitus zum Vorschein, die vor allen anderen zufälligen Gestalten ins Auge springen, nämlich:

1. Bavenoer Habitus mit  $\{400\}$  vorherrschend,
2. Karlsbader Habitus mit  $\{040\}$  vorherrschend,
3. Periklinhabitus mit  $\{001\}$  vorherrschend.

Mit diesen drei Habitus des Feldspathes gehen Hand in Hand drei verschiedene Zwillinggruppen, nämlich:

1. Bavenoer und Manebacher Zwillinge,

2. Albit und Karlsbader, resp. Karlsbadartige Zwillinge,
3. Periklin- und Manebacher, resp. Scopi-Zwillinge.

Mit dieser Beschreibung sind alle Elemente der Zwillinge vollständig festgestellt.

Andere zahlreiche Verwachsungen kommen beim Feldspath auch vor, aber sie sind unwahrscheinlich, und als solche haben sie für die Krystallographie geringen Werth, der noch unbedeutender wird, wenn sie mit einem zufälligen Habitus des Feldspathes in Einklang stehen.

Aus diesen Folgerungen lassen sich aber auch allgemeine Regeln ziehen, welche überhaupt für alle Krystalle Geltung haben<sup>1)</sup>.

Die Regeln, welche sich auf Zwillinge beziehen, können also folgenderweise zusammengefasst werden:

1. Eine wahrscheinlichste Richtung ist gemeinschaftlich,
  - a) und mit ihnen eine wahrscheinlichste Fläche,
  - b) oder zwei wahrscheinlichste Flächen identisch oder abwechselnd.
2. Eine wahrscheinlichste Fläche ist gemeinschaftlich,
  - a) und mit ihr eine wahrscheinlichste Richtung,
  - b) oder zwei wahrscheinlichste Richtungen identisch oder abwechselnd.

---

<sup>1)</sup> Man sehe ganz besonders V. Goldschmidt: »Ueber nicht parallele Verknüpfung der Krystallpartikel«. Diese Zeitschr. 29, 361.

## IV. Ueber die chemische Zusammensetzung des Axinites.

Von

W. E. Ford in New Haven, Conn.

(Mit 3 Textfiguren.)

Der Axinit ist eines jener Silicate, deren genaue chemische Zusammensetzung sehr lange zweifelhaft war. Es wurden zwar eine Anzahl Analysen von Material der verschiedensten Fundorte ausgeführt, ohne dass sich eine wesentliche Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Oxyden ergeben hätte. Namentlich sind es zwei Formeln, welche allgemein angegeben werden, so von Dana, Hintze und anderen Autoren, welche aber beträchtlich von einander abweichen. Die eine Formel, von Rammelsberg abgeleitet, lautet  $HR_3BAI_2(SiO_4)_4$ , die andere von Whitfield aufgestellte  $H_2R_4(BO)Al_3(SiO_4)_5$ . Dazu kommt noch eine dritte  $HR_4(Al.B)_3(Al.SiO_3H)(SiO_4)_5$ , welche Groth in seiner »Tabell. Uebers. der Mineralien« gebraucht. Mit Rücksicht auf diese Unsicherheit wurde die vorliegende Untersuchung unternommen in der Hoffnung, dass einige sorgfältige neue Analysen die nöthigen Daten liefern könnten, um zu einer chemischen Formel zu gelangen.

**Analysenmaterial.** Zu Analyse I wurde ein prachtvolles Material der altberühmten Fundstelle im Bourg d'Oisans verwendet. Aus dem grüblich zerkleinerten Material wurden die Krystallfragmente sorgfältigst mit der Hand ausgelesen und nur ganz reine und durchsichtige Stücke, frei von jedem Begleitmineral, verwendet.

Zu Analyse II diente Material von Obira, Provinz Bungo in Japan, das gleicherweise gewonnen wurde. Dieses neue Vorkommen brachte Axinite von gelbbrauner Farbe mit pechartigem Glanz; das Material ist durchsichtig bis durchscheinend. Die Krystalle selbst sind am Schlusse dieses Aufsatzes kurz beschrieben. Ferner wurde der Axinit von Franklin, N. J. untersucht. Derselbe ist bereits von Genth<sup>1)</sup> analysirt und von Penfield<sup>1)</sup> krystallographisch studirt worden. Es blieb daher nur übrig, an dem in der Brush'schen Sammlung befindlichen Originalmaterial die Analyse Genth's durch neue Wasserbestimmungen zu vervollständigen.

1) Diese Zeitschr. 22, 440.



**Gang der Analyse.** Derselbe bedarf nur einer ganz kurzen Darlegung. Kieselsäure wurde wie gewöhnlich, unter Berücksichtigung der von Hillebrand angegebenen Vorsichtsmaassregeln, bestimmt. Die Sesquioxide wurden von Mangan und anderen Oxyden durch eine basische Acetat-precipitation getrennt und das Mangan als Oxydoxydul gewogen, nachdem es mit Bromdampf gefällt war. Calcium und Magnesium wie gewöhnlich, Eisen nach der von Pratt gegebenen Methode. Die Bestimmung des Wassers erfolgte direct nach einer neuen von Penfield gefundenen Methode, welche demnächst veröffentlicht werden wird; die des Bors nach der Gooch'schen Methode mit den von Penfield, Sperry und Foote angegebenen Modificationen. Es stellte sich die Nothwendigkeit heraus, der ersten Sodaschmelze ein wenig Quarz zuzusetzen und die Verschmelzung des Rückstandes zuletzt zweimal zu wiederholen, um das Bor vollständig zu extrahiren. Die grosse Menge des in dem Mineral enthaltenen Calciums scheint das Bor sehr festzuhalten und nur durch Einhaltung der obigen Vorsichtsmaassregel war es möglich, alles Bor auszuziehen und eine genaue Bestimmung zu erhalten. Eine sorgfältige Prüfung auf Alkalien ergab ein negatives Resultat.

## Analyse Nr. I.

Axinit von Bourg d'Oisans. Spec. Gew. 3,287.

	I.	II.	III.	Mittel:	Mol.-Verh.:	
$\text{SiO}_2$	42,73	42,86	42,76	42,78	0,713	$\div 0,089 = 8,00$
$\text{B}_2\text{O}_3$	5,84	6,40	—	6,12	0,087	$= 0,97$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,02	17,67	17,32	17,67	0,174	} 0,177 $= 1,99$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,94	0,90	1,15	0,99	0,006	
$\text{FeO}$	5,94	6,04	6,12	6,02	0,083	} 0,622 $= 6,99$
$\text{MnO}$	3,08	2,90	—	2,99	0,042	
$\text{CaO}$	20,13	20,19	—	20,16	0,360	
$\text{MgO}$	2,51	2,32	—	2,41	0,060	
$\text{H}_2\text{O}$	1,37	1,44	—	1,40	0,077	
				100,54		

## Analyse Nr. II.

Axinit von Obira, Japan. Spec. Gew. 3,028.

		Mol.-Verh.:	
$\text{SiO}_2$	44,80	0,696	$\div 0,087 = 8,00$
$\text{B}_2\text{O}_3$	5,61	0,080	$= 0,92$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,15	0,166	} 0,173 $= 1,99$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,11	0,007	
$\text{FeO}$	2,84	0,039	} 0,609 $= 7,00$
$\text{MnO}$	10,71	0,150	
$\text{CaO}$	19,51	0,348	
$\text{MgO}$	0,21	0,005	
$\text{H}_2\text{O}$	1,22	0,067	
	100,16		

**Discussion der Analysen.** Bei Betrachtung der Analysenresultate ist es zunächst nöthig, die Rolle des Bors und des Wassers in dem Mineral zu bestimmen. Das Boroxyd in jeder Analyse giebt ein einfaches und constantes Verhältniss mit der  $\text{SiO}_2$  und den anderen Oxyden, das der  $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$  ist 8 : 1, und es scheint keinem Zweifel zu unterliegen, dass es stets in bestimmtem Verhältniss vorhanden ist und nicht als isomorph, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vertretender Bestandtheil. Der Procentgehalt des gefundenen Wassers ist in beiden Analysen klein, und das Verhältniss von  $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$  ist 8 : 0,86 resp. 8 : 0,77, in beiden Fällen etwas über 8 : 1. Die Verhältnisse der  $\text{SiO}_2$  zu den Monoxyden weniger Wasser sind nicht constant, in den beiden Analysen sind dieselben 8 : 6,12 und 8 : 6,23. Wird aber das Wasser als basischer Bestandtheil und isomorph mit den anderen Monoxyden aufgefasst, so werden so klare und exacte Verhältnisse in beiden Fällen erhalten, dass kein Zweifel daran aufkommt, dass dies die correcte Methode der Interpretation des Resultates ist. Dafür spricht auch die hohe Temperatur, welche nöthig ist, um alles Wasser auszutreiben, und die Discussion anderer Analysen, welche weiter unten angegeben werden. Es ist daher bei Ableitung der Molekularverhältnisse und der Formel das Wasser als basischer Bestandtheil und als isomorph mit den Monoxyden aufgefasst worden. Zuzufolge dieser Interpretation geben die beiden Analysen sehr befriedigende Resultate; die Verhältnisse liefern beinahe genau ganze Zahlen, nämlich:

	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{R}_2\text{O}_3$	$\text{RO}$
I.	8,00	0,97	1,99	6,99
II.	8,00	0,92	1,99	7,00

Diese Verhältnisse geben eine Formel, welche ausgedrückt werden kann als ein Orthosilicat  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_7\overset{\text{III}}{\text{R}}_4\overset{\text{III}}{\text{B}}_2(\overset{\text{II}}{\text{SiO}}_4)_3$ ;  $\overset{\text{II}}{\text{R}}$  wesentlich  $\text{Ca}$  mit wechselnden Mengen von  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  und  $\text{Mg}$ , sowie  $\text{H}_2$  in kleinen Mengen.  $\overset{\text{III}}{\text{R}}$  entspricht hauptsächlich  $\text{Al}$ , ist aber stets durch eine kleine Menge  $\text{Fe}$  ersetzt.

**Discussion früherer Analysen.** Die beiden Analysen Genth's an dem schönen gelben Axinit von Franklin scheinen nur einen einzigen Mangel zu haben, dass nämlich das Wasser nur als Glühverlust gegeben ist. Da nun aber der Procentgehalt an  $\text{MnO}$  hoch ist, so ist zu erwarten, dass durch theilweise Oxydation dieses Bestandtheiles die Wasserbestimmung zu niedrig ausfällt. Beim Berechnen seiner Analysen findet man Verhältnisse, welche sehr nahe mit denen der neuen Formel übereinstimmen mit Ausnahme der Monoxyde, welche niedriger sind als es erforderlich ist. Es wurden deshalb neue directe Wasserbestimmungen an Material aus der Brush'schen Sammlung vorgenommen mit dem Resultate, dass dieselben wie zu erwarten höher ausfielen als die Genth'schen. Die corrigirten Analysen sind auf folg. S. wiedergegeben, und die Molekularverhältnisse sind wie ersichtlich in völliger Uebereinstimmung mit den auf S. 83 gegebenen.

Das Wasser ist hier wiederum nicht in genügender Menge vorhanden, um ein Verhältniss  $SiO_2 : H_2O = 8 : 4$  zu geben; fügt man es jedoch zu den Monoxyden, so wird das Verhältniss  $SiO_2 : RO$  nahezu 8 : 7.

Analysen des Axinit von Franklin, N. J., von Genth, mit der Correctur für  $H_2O$ .

## I. Krystallisirter Axinit.

		Mol.-Verh.:		
$SiO_2$	42,77	0,742	$\div 0,089 =$	8,00
$B_2O_3$	5,40	0,073		= 0,82
$Al_2O_3$	16,73	0,462	} 0,468	= 4,88
$Fe_2O_3$	1,03	0,006		
$CuO$	0,12	0,004		
$ZnO$	1,48	0,048	} 0,615	= 6,94
$MnO$	13,69	0,193		
$MgO$	0,23	0,005		
$CaO$	18,25	0,326		
$H_2O$	1,29 (corr.)	0,072		
	100,69			

Genth fand  $H_2O = 0,76$ .

## II. Blättriger Axinit.

		Mol.-Verh.:		
$SiO_2$	42,47	0,707	$\div 0,088 =$	8,00
$B_2O_3$	5,05	0,072		= 0,82
$Al_2O_3$	16,85	0,463	} 0,470	= 4,93
$Fe_2O_3$	1,16	0,007		
$PbO$	0,09	—		
$CuO$	0,14	0,004	} 0,605	= 6,87
$ZnO$	1,53	0,049		
$MnO$	13,14	0,185		
$MgO$	0,26	0,006		
$CaO$	18,35	0,327		
$H_2O$	1,24 (corr.)	0,067		
	100,22			

Genth fand  $H_2O = 0,40$ .

Analysen des Axinit von Bourg d'Oisans, von Rammelsberg (Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1869, 21, 689). Aus den unten wiedergegebenen Analysen leitet Rammelsberg die Formel  $HR_3R_2B(SiO_4)_4$  ab, welche nur ganz unbedeutend von der aus den neuen Analysen erhaltenen abweicht, so dass die beiden Formeln, wenn man in den Rammelsberg'schen Analysen das Hydrogen zu den zweiwerthigen Basen rechnet und mit 2 multiplicirt, identisch werden. Rammelsberg's Formel ist die einfachere von

beiden, sie kann aber nicht angenommen werden, weil die neuen Analysen nicht genug *H* ergeben, um der Formel zu genügen. Ueberdies ist in Rammelsberg's Analyse das Verhältniss von  $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 8 : 0,88$ , nicht ganz  $8 : 1$ , doch so nahe, dass er wohl berechtigt war, seine Formel aus der Analyse abzuleiten. Wie unten ersichtlich, ist die Analyse auch in sehr guter Uebereinstimmung mit der neuen Formel, wenn man den Wasserstoff mit den Basen vereinigt, das Verhältniss wird dann:

$$8 : 0,88 : 1,97 : 6,83 \text{ oder approximativ}$$

$$8 : 1 : 2 : 7.$$

Analyse des Axinit von Bourg d'Oisans nach Rammelsberg.

		Mol.-Verh.:		
$\text{SiO}_2$	43,46	0,724	$\div 0,090 =$	8,00
$\text{B}_2\text{O}_3$	5,61	0,080		$= 0,88$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,33	0,164	} 0,178	$= 1,97$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,80	0,017		
$\text{FeO}$	6,78	0,094	} 0,615	$= 6,83$
$\text{MnO}$	2,62	0,037		
$\text{CaO}$	20,19	0,360		
$\text{MgO}$	1,73	0,043		
$\text{K}_2\text{O}$	0,11	0,004		
$\text{H}_2\text{O}$	1,45	0,080		
	<u>101,08</u>			

**Analysen von Whitfield<sup>1)</sup>** des Axinit von Cornwall und Bourg d'Oisans.

Aus der zweiten dieser Analysen wurde die Formel  $\text{B}^{\text{III}}\text{R}_3\text{R}_4^{\text{II}}\text{H}_2(\text{SiO}_4)_5\text{O}$  abgeleitet, welche von Dana und Hintze in etwas anderer Form gegeben wird. Diese Analysen wurden neu berechnet, die erhaltenen Molekularverhältnisse unten wiedergegeben, und zwar erst in Bezug auf Whitefield's Formel und zweitens nach der neuen Interpretation. Während die Resultate in beiden Fällen ungenügend sind, findet man doch, dass dieselben besser mit der neuen Formel als mit der von Whitfield vorgeschlagenen stimmen.

(Siehe die zwei Analysen auf S. 87 oben.)

Ohne Frage sind Whitefield's  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Bestimmungen zu niedrig und müssen es natürlicherweise sein, wenn nicht besondere Vorsicht angewendet wird, diesen Bestandtheil völlig zu extrahiren durch wiederholtes Schmelzen mit Soda unter Zusatz von etwas Kieselsäure.

**Resultate.** Aus der vorstehenden Untersuchung folgt, dass der Axinit ein Silicat ist, in welchem das Bor und die bi- und trivalenten basischen Elemente in bestimmten Proportionen vorhanden sind. Auf ein Orthosilicat bezogen wird die Formel  $\text{R}_7^{\text{III}}\text{R}_4^{\text{II}}\text{B}_2(\text{SiO}_4)_8$ . Die basischen Elemente sind haupt-

1) Diese Zeitschr. 15, 124.

I. Axinit von Cornwall nach Whitfield.

	Mol.-Verh.:		Nach Whitfield:		Nach der neuen Formel:
$\text{SiO}_2$	42,40	0,704	$\div 0,070 = 10,00$ od. $10,00 \div 0,087 = 8,00$	od. 10,00	od. 8,00
$\text{B}_2\text{O}_3$	4,64	0,066	= 0,94	1,00	= 0,75 1,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	47,40	0,169	} 0,188	= 2,68 3,00	} = 2,16 2,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,06	0,049			
$\text{FeO}$	5,84	0,084	} 0,528	= 7,54 8,00	} = 7,24 7,00
$\text{MnO}$	4,63	0,065			
$\text{CaO}$	20,53	0,366			
$\text{MgO}$	0,66	0,046			
$\text{H}_2\text{O}$	4,80	0,100			
	100,66		= 4,43	2,00	

II. Axinit von Bourg d'Oisans nach Whitfield.

	Mol.-Verh.:		Nach Whitfield:		Nach der neuen Formel:
$\text{SiO}_2$	44,53	0,692	$\div 0,069 = 10,00$ od. $10,00 \div 0,086 = 8,00$	od. 10,00	od. 8,00
$\text{B}_2\text{O}_3$	4,62	0,066	= 0,95	1,00	= 0,76 1,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	47,90	0,173	} 0,197	= 2,85 3,00	} = 2,29 2,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,90	0,024			
$\text{FeO}$	4,02	0,056	} 0,543	= 7,43 8,00	} = 7,36 7,00
$\text{MnO}$	3,79	0,053			
$\text{CaO}$	24,66	0,386			
$\text{MgO}$	0,74	0,048			
$\text{H}_2\text{O}$	2,46	0,120			
	100,32		= 4,74	2,00	

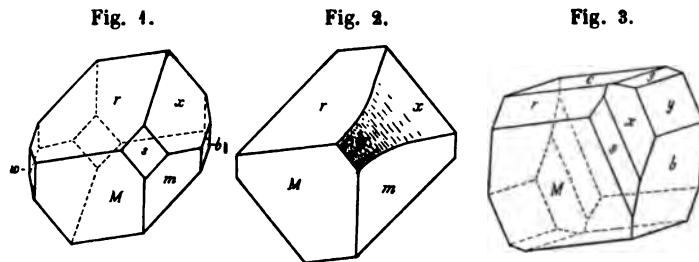
sächlich Calcium und Aluminium; das  $\text{Ca}$  ist stets zum Theil ersetzt durch wechselnde Mengen  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$  und  $\text{H}_2$ , während eine geringe Menge  $\text{Fe}$  für  $\text{Al}$  eintritt. Eine geringe Menge Hydrogen scheint ein nie fehlender Bestandtheil des Axinit zu sein, und als  $\text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt in bemerkenswerth constanter Menge in den Analysen aufzutreten. Soweit bis jetzt beobachtet, ist das Wasser nie in solcher Menge zugegen, um der Formel Rammelberg's zu genügen, und es scheint das beste zu sein, es den basischen Bestandtheilen zuzutheilen, welche Stellung ihm ja öfters zukommt.

Notiz über die Axinitkrystalle von Obira, Japan.

Der Fundort lieferte Krystalle von zweifachem Habitus. Der im Folgenden zuerst beschriebene ist der des Materiales, welches zu Analyse II dieser Abhandlung benutzt wurde.

Die Krystalle finden sich nicht in einzelnen, gesonderten Individuen, sondern in Gruppen von zahlreichen Krystallen in nahezu paralleler Stellung, gerundet ineinander übergehend. Nur an den Kanten der Gruppen treten

selbständige Krystallflächen auf, welche der Messung unterworfen wurden. Die Reflexe sind schwach, doch konnten folgende gewöhnliche Formen festgestellt werden, deren Entwicklung etwa Fig. 4 entspricht:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,



$M\{1\bar{1}0\}$ ,  $w\{1\bar{3}0\}$ ,  $s\{201\}$ ,  $x\{111\}$  und  $r\{1\bar{1}1\}$ . In Wirklichkeit sind aber die Krystalle so verwachsen, dass nur die Flächen im obern rechten Theile der Figur zu sehen sind. Eine charakteristische Eigenthümlichkeit dieser Krystalle ist die Neigung der  $x$ - und  $s$ -Flächen, durch Rundung in einander überzugehen; Fig. 2 deutet dies an. Eine weitere Eigenthümlichkeit ist die Gruppierung der Krystalle in nicht ganz paralleler Richtung; alle Krystalle krümmen sich in einer Richtung entsprechend der Zone  $sx$ . Die scharfe Kante der  $x$ -Flächen und die hintere  $M$ -Fläche ist gewöhnlich vorherrschend entwickelt und bildet die charakteristische Endigung der vorspringenden Krystalle.

Einen gänzlich verschiedenen Typus zeigen Krystalle eines anderen Handstückes vom selben Fundort (Fig. 3). Zu den bereits erwähnten Formen  $b$ ,  $M$ ,  $s$ ,  $x$  und  $r$  treten noch die Formen  $c\{001\}$ ,  $g\{023\}$  und  $y\{021\}$ . Die grosse Entwicklung der Zone  $c$ ,  $g$ ,  $y$ ,  $b$  giebt den Krystallen ein ungewöhnliches Aussehen. Alle identificirten Flächen sind in der Figur zur Anschauung gebracht.

## V. Krystallographische Bestimmungen an einigen synthetisch dargestellten Verbindungen.

Von

F. M. Jaeger in Zaandam, Holland.

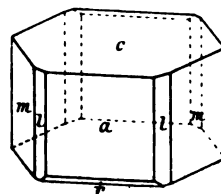
(Mit 15 Textfiguren.)

### 1. 1-2-4-Nitrotoluidin $C_6H_3(\overset{1}{CH_3}).(\overset{2}{NH_2})(\overset{4}{NO_2})$ .

Schmelzpunkt:  $107^\circ$  C. Die Substanz ward aus der Fabrik von Schuchardt in Görlitz bezogen.

Lösungsmittel: Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Verbindung in der Combination Fig. 4 oder meist in rhomboëderähnlichen Combinationen von  $\{110\}$  und  $\{001\}$ , welche öfters fast  $1 \text{ ccm}^3$  Volum haben und tief orangeroth gefärbt sind. Diese einfache Combination entstand aus heissem Toluol in symmetrischen Zwillingen nach  $\{100\}$ .

Fig. 4.



Lehmann<sup>1)</sup> hat mikroskopisch dieselbe Combination beobachtet; er bestimmte  $(110):(110)$  zu ca.  $74^\circ$ . Aus Toluol erhielt ich stets die nach  $\{100\}$  abgeplattete Combination der Fig. 4; auch Lehmann erwähnt das Auftreten von  $\{100\}$ , wenn er als Lösungsmittel Toluol anwendete. Einmal fand ich  $\{010\}$  sehr schwach angedeutet.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,4296 : 1 : 1,4944; \quad \beta = 109^\circ 37\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $l\{210\}$ ,  $r\{101\}$ .

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : a = (110):(100) =$	$53^\circ 24'$	—
$a : c = (100):(001)$	$70 \ 22$	—
$r : c = (101):(001)$	$56 \ 37$	—
$m : c = (110):(001)$	$78 \ 40$	$78^\circ 27'$
$l : a = (210):(100)$	$33 \ 58\frac{1}{2}$	$33 \ 57$

Spaltbar nach  $\{100\}$  und  $\{110\}$  unvollkommen.

Auslöschungsschiefe auf  $\{010\}$  ca.  $13^\circ$  im stumpfen Axenwinkel; auf  $\{110\}$  symmetrisch zur Verticalaxe gelegen und ca.  $11^\circ$ .

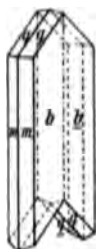
<sup>1)</sup> Lehmann, diese Zeitschr. 8, 433 und 10, 16.

Dichte (b. 15° C.) = 1,365. Die topischen Axen sind:

$$\chi : \psi : \omega = 5,4239 : 3,8823 : 5,6697.$$

## 2. 1-2-5-Nitrotoluidin<sup>1)</sup> $C_6H_5(\overset{1}{CH_3})(\overset{2}{NH_2})(\overset{5}{NO_2})$ .

Fig. 2.



Schmelzpunkt: 128° C. Dichte (b. 15° C.) = 1,366.

Lösungsmittel: Aus Alkohol mit wenig Aether. Die Substanz bildet dann hellgelbe, sehr dünne Blättchen, welche fast alle Zwillinge sind (Fig. 2).

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,7526 : 1 : 0,3274; \quad \beta = 110^\circ 52'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$  (nur angedeutet),  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ .

Der Winkel  $\beta$  war wegen der geringen Dicke der Blättchen nicht aus einem Flächenwinkel zu bestimmen; darum wurde der ebene Winkel auf  $\{010\}$  an einer sehr grossen Zahl von Krystallen genau gemessen.

	Gemessen:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110) = 54^\circ 53'$	—	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) \quad *70 \quad 14$	—	—
$q : b = (011) : (010) \quad *73 \quad 0$	—	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) \quad 34 \quad 0$	—	—
$[mb] : [cb] = [001] : [100] \quad *69 \quad 8$	—	—
$m : q = (110) : (011) \quad —$	—	$63^\circ 28'$

Spaltbar sehr vollkommen nach  $\{001\}$ , gut nach  $\{100\}$ . Merkwürdige Tendenz zur Zwillingbildung nach  $\{100\}$ , mit dazu senkrechter Zwillingsschneide; schon beim Drücken eines Messers auf  $\{010\}$  parallel  $\{001\}$  spaltet der Krystall unter Zwillingbildung.

Auf  $\{010\}$  war die Auslöschungsschiefe in Bezug auf die Verticalaxe  $20^\circ 22'$  im stumpfen Winkel der Axen. Die Axenebene ist wahrscheinlich parallel  $\{010\}$ .

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 5,8819 : 7,8154 : 2,5564$ .

## 1-2-6-Nitrotoluidin.

(W. Stadel). Schmelzpunkt  $91,5^\circ$ .

Diese Verbindung krystallisiert gewöhnlich, ähnlich dem 1-2-5-Derivat, in papierdünnen Blättchen nach  $\{100\}$ , welche nach der  $c$ -Axe etwas verlängert sind; ein einziges Mal war ausser den unten angeführten Formen ein Lateraldoma zu beobachten, leider aber nicht messbar.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b = 0,9139 : 1.$$

<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chemie 158, 345.



Beobachtete Formen:  $a\{100\}$  vorherrschend,  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $p\{120\}$ .

$$\begin{aligned}(100):(110) &= 42^\circ 25\frac{1}{2}' \\ (110):(120) &18\ 38 \\ (120):(010) &*28\ 44\frac{1}{2} \\ (100):(001) &90\ \text{ca.}\end{aligned}$$

Die Dichte bei  $15^\circ\text{C.}$  war 1,378.

### 3. 1-4-3-Nitrotoluidin <sup>1</sup>) $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)$ .

Schmelzpunkt:  $117^\circ\text{C.}$  Dichte (b.  $17^\circ\text{C.}$ ) = 1,342.

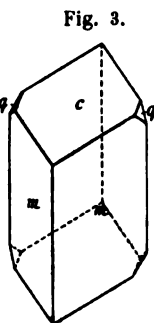
Lösungsmittel: Aus Aether + Alkohol. Die dunkelgranatrothen Kryställchen, welche öfters gekrümmte Flächen zeigen, bilden gewöhnlich Combinationen von  $\{110\}$  und  $\{001\}$ .

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1,3593:1:1,7653; \beta = 125^\circ 18\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$  (Fig. 3).

Panebianco <sup>2</sup>) hat schon ein von Körner dargestelltes Nitrotoluidin von der Structur 1-4-2 beschrieben, welches vollkommen identische Winkel aufweist, wie dieses Derivat. Nach einer gültigen Mittheilung des Herrn Prof. Körner an Herrn Prof. Groth beruht die Angabe der Stellung auf einem Versehen des Herrn Panebianco, und der von Letzterem gemessene Körper ist derselbe, wie der von mir untersuchte.



	Gemessen: Jaeger:	Panebianco:	Berechnet:
$c:q = (001):(011) =$	$*55^\circ 14'$	$55^\circ 7'$	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$*95\ 56$	$95\ 58$	—
$m:c = (110):(001)$	$*67\ 14$	$67\ 6\frac{1}{2}$	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$	$110\ 28$	$110\ 14$	$110^\circ 18'$

Panebianco beobachtete noch die Formen  $\{\bar{7}72\}$  und  $\{\bar{2}21\}$ . Eine optische Untersuchung konnte nicht vorgenommen werden.

Topische Axen:  $\chi:\psi:\omega = 5,3552:3,8795:6,8485$ .

### 4. 1-3-5-Dimethylnitrotoluidin $C_6H_3(CH_3)(NO_2)N(CH_3)_2$ .

Diese Substanz wurde mir von Herrn Prof. Dr. W. Staedel in Darmstadt zur Untersuchung freundlichst überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

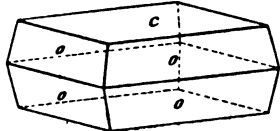
Schmelzpunkt:  $52^\circ\text{C.}$  Dichte (b.  $18^\circ\text{C.}$ ) = 1,250.

<sup>1</sup>) Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chemie **155**, 23.

<sup>2</sup>) Panebianco, Gazz. Chim. 1879; Ref. diese Zeitschr. **4**, 394.

Lösungsmittel: Aus Alkohol oder Aether bildet diese Verbindung prachtvoll blutrothe, stark glänzende Krystalle, welche entweder tafelig nach {001} oder bipyramidal mit Streckung nach der Verticalaxe entwickelt sind.

Fig. 4.



Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0,8734 : 1 : 3,0796.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$o : c = (111) : (001) =$	$77^{\circ} 57'$	—
$o : o' = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$94^{\circ} 54'$	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	$80^{\circ} 10'$	$80^{\circ} 4'$
$o : o_r = (111) : (11\bar{1})$	$24^{\circ} 7'$	—

Spaltbar gut nach {001} und {111}.

Die Auslöschung auf {001} war diagonal; bei intensiver Beleuchtung zeigt diese Fläche Asterismus, und zwar in Gestalt eines vierstrahligen Sternes, dessen Strahlen fast parallel den Kanten  $o : c$  verlaufen.

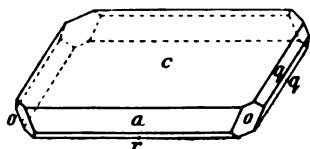
Die Lage der Axenebene war unter dem Mikroskop nicht gut festzustellen.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 3,2910 : 3,7694 : 11,6080$ .

### 5. p-Xylenol $C_6H_3(\overset{1,4}{CH_3})_2(\overset{2}{OH})$ .

(Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 26.)

Fig. 5.



Schmelzp.:  $74^{\circ} C$ . Dichte (b.  $45^{\circ} C$ ) = 1,169.

Lösungsmittel: Aus Aether + Alkohol krystallisirt die Verbindung in nach {001} abgeplatteten Krystallen, welche sehr weich und biegsam sind und relativ schlechte Reflexe liefern.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,2129 : 1 : 2,2552; \beta = 109^{\circ} 44\frac{1}{2}'.$$

Beob. Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{\bar{1}02\}$ ,  $x\{\bar{6}05\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$70^{\circ} 15\frac{1}{2}'$	—
$o : c = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (001)$	$84^{\circ} 41\frac{1}{2}'$	—
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	$55^{\circ} 36'$	—
$c : r = (00\bar{1}) : (10\bar{2})$	$57^{\circ} 58'$	$57^{\circ} 50'$
$c : q = (001) : (011)$	$64^{\circ} 49'$	$64^{\circ} 46\frac{1}{2}'$
$x : r = (\bar{6}05) : (\bar{1}02)$	$25^{\circ} 29'$	$25^{\circ} 28'$
$x : a = (\bar{6}05) : (100)$	$26^{\circ} 34'$	$26^{\circ} 26'$
$q : q = (011) : (01\bar{1})$	$50^{\circ} 24\frac{1}{2}'$	$50^{\circ} 27'$
$o : q = (11\bar{1}) : (01\bar{1})$	$42^{\circ} 52'$	$42^{\circ} 40'$
$a : q = (100) : (011)$	$84^{\circ} 56'$	$84^{\circ} 43\frac{1}{2}'$

Vollkommen spaltbar nach {004} und {100}.

In der Orthodiagonalzone war die Auslöschung  $\parallel b$ , in der dazu senkrechten Zone schief. Auf {010} betrug die Schiefe derselben ca.  $24\frac{1}{2}^\circ$  im stumpfen Winkel der Axen.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 4,1665 : 3,4354 : 7,7470$ .

### 6. p-Nitrophenetol $C_6H_4.NO_2.O(C_2H_5)$ .

(Fritzsche, Ann. d. Chem. 110, 466; Andreae, Journ. f. prakt. Chem. [2], 21, 334.)

Schp.:  $58^\circ C$ . Dichte (b.  $15^\circ C$ .) = 1,180.

Fig. 6.

Fig. 7.

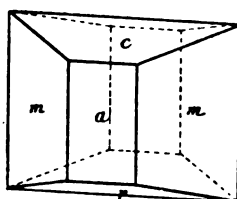
Lösungsmittel: Aus Ligroin gewöhnlich blassgelbe Prismen von der Combination der Fig. 7, aus Alkohol wie die Fig. 6. Die Krystalle haben öfters hohle Flächen und zeigen Schalenbau mit milchweisser Färbung.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,8852 : 1 : 0,6449;$$

$$\beta = 118^\circ 10'.$$

Beob. Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ .



	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (004) =$	$*64^\circ 50'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$*37^\circ 58'$	—
$c : q = (004) : (011)$	$29^\circ 40'$	$29^\circ 37\frac{1}{2}'$
$m : c = (110) : (004)$	$68^\circ 12'$	$68^\circ 9'$
$m : b = (110) : (010)$	$52^\circ 0'$	$52^\circ 2'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$59^\circ 4'$	$59^\circ 15'$
$c : r = (004) : (\bar{1}04)$	$*44^\circ 24'$	—
$r : a = (\bar{1}04) : (\bar{1}00)$	$73^\circ 58'$	$73^\circ 46'$
$b : q = (010) : (011)$	$60^\circ 30'$	$60^\circ 22\frac{1}{2}'$

Spaltbar nach {110}.

Die Schiefe der Auslöschung auf {010} beträgt ca.  $23^\circ$  gegen die Verticalaxe. Die Axenebene scheint senkrecht zu {010} zu sein.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 5,7995 : 6,5545 : 4,2250$ .

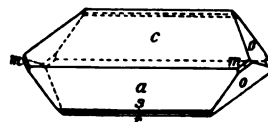
### 7. p-Xylolsulfonsaures Natrium



(Jacobsen, Berl. Ber. 10, 4009; 11, 22.)

Lösungsmittel: Aus Wasser krystallisiert, bildet die Substanz grosse, wasserhelle und sehr glänzende Krystalle. Dichte (b.  $15^\circ C$ .) = 1,522.

Fig. 8.



1) Die Analyse ergab etwas mehr als 4 Molekül Krystallwasser.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,9583 : 1 : 1,3663; \beta = 116^{\circ} 41'.$$

Beob. Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{201\}$ ,  $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $s\{\bar{1}01\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*63^{\circ} 49'$	—
$a : o = (100) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*80 \ 40$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*63 \ 23\frac{1}{2}$	—
$a : r = (100) : (20\bar{1})$	$43 \ 37\frac{1}{2}$	$43^{\circ} 24'$
$c : r = (00\bar{1}) : (20\bar{1})$	$72 \ 26$	$73 \ 20$
$o : o = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$74 \ 34$	$74 \ 27$
$o : m = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (110)$	$39 \ 20$	$39 \ 28\frac{1}{2}$
$m : o = (110) : (001)$	$77 \ 47$	$77 \ 8$
$a : s = (100) : (\bar{1}0\bar{1})$	$20 \ 54$	$20 \ 53$

Axenebene  $\{010\}$ ; schwache, geneigte Dispersion, mit  $\rho < v$ .

Eine Axe tritt unter nur geringer Neigung zur Klinoaxe aus.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 7,7553 : 3,9602 : 5,4109$ .

### 8. 1-Monochlortriacetyl-Galactonsäurelacton.

Diese Verbindung erhielt ich freundlichst von einem seiner Darsteller, Herrn Dr. O. Ruff des ersten chemischen Instituts der Berliner Universität. Ich spreche genanntem Herrn für seine Bereitwilligkeit meinen verbindlichsten Dank aus.

Structur:

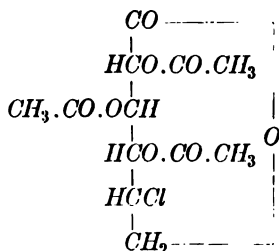
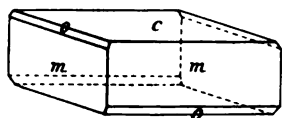


Fig. 9.



Schmelzpunkt:  $98^{\circ} \text{C.}^1)$

Lösungsmittel: Aus Aether bildet die Verbindung grosse, farblose Krystalle, welche aber sehr schlechte und trübe Reflexe geben.

Rhombisch bisphenoidisch.

$$a : b : c = 0,7543 : 1 : 1,6045.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$o : o = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$111^{\circ} 43'$	$110^{\circ} 59'$
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*69 \ 29$	—
$m : o = (110) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$20 \ 36$	$20 \ 34$
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}\bar{0})$	$*73 \ 50$	—

<sup>1)</sup> Ruff und Franz, Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 945.

Vollkommen spaltbar parallel {001} und gut nach {010}.

Die Axenebene ist {010}; die  $a$ -Axe ist spitze Mittellinie. Der scheinbare Axenwinkel in Olivenöl ist annähernd =  $58^\circ$ . Die Dispersion ist  $\rho < \nu$ . Die Lösung der Substanz ist linksdrehend.

### 9. Dibrom-p-Toluidin $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH_2} \cdot \overset{3,5}{Br_2}$ .

Schmelzpunkt:  $73^\circ \text{C}$ .

Lösungsmittel: Die Substanz, welche von mir durch Einleiten eines mit Bromdämpfen beladenen Kohlensäurestromes in die Salzsäurelösung des p-Toluidins hergestellt wurde, krystallisiert am besten aus Aether, und zwar in Gestalt sehr langgestreckter Nadeln, wie Fig. 10 zeigt.

Monoklin prismatisch.

$$a : b = 0,9749 : 1; \beta = 96^\circ 32'.$$

Die  $c$ -Axe konnte nicht bestimmt werden.

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $l\{210\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*83^\circ 28'$	—
$a : l = (100) : (210)$	$25 \ 46\frac{1}{2}$	$25^\circ 44'$
$l : m = (210) : (110)$	$48 \ 11$	$48 \ 48\frac{1}{2}$
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$*92 \ 4\frac{1}{2}$	—
$m : c = (110) : (001)$	—	$85 \ 48$

Die Krystalle sind ausserordentlich weich und plastisch; sie lassen sich parallel der  $c$ -Axe winden ohne zu brechen; bei stärkerer Tordirung aber zerfallen sie in Fasern, parallel der Verticalaxe.

Keine ausgesprochene Spaltbarkeit wurde beobachtet.

### 10. Pentabromtoluol $C_6Br_5 \cdot CH_3$ .

(Neville und Winther, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 976.)

Schmelzpunkt:  $182^\circ \text{C}$ . Dichte (b.  $47^\circ \text{C}$ .) = 2,970.

Lösungsmittel: Krystallisiert aus Benzol in langen, sehr durchsichtigen und öfters abgeplatteten Nadeln.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 2,2345 : 1 : 2,4430; \beta = 116^\circ 5'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ .

Die  $c$ -Axe ist wahrscheinlich nicht sehr genau bestimmt, da die Form  $\{111\}$  nur einmal und mit trüben Reflexen beobachtet wurde;  $\{010\}$  ist nur sehr schmal anwesend.

Fig. 10.

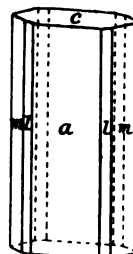
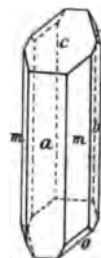


Fig. 11.



	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*63^{\circ}55'$	—
$m : c = (110) : (001)$	—	$78^{\circ}44\frac{1}{2}'$
$m : a = (110) : (100)$	$*63^{\circ}29'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$53^{\circ}44\frac{1}{2}'$	—
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	$*26^{\circ}22\frac{1}{2}'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	—	$74^{\circ}44'$

Weitere Untersuchung gestattete das Material nicht.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 7,5444 : 3,3673 : 7,2460$ .

### 11. Di-p-Chlorphenyl-Acetaldehyd<sup>1)</sup>.

Struktur:

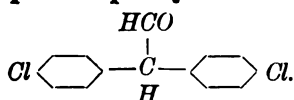
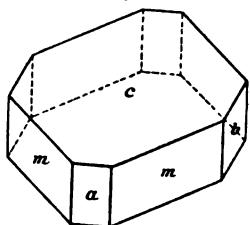


Fig. 12.



Schmelzpunkt:  $149^{\circ}$  C.

Lösungsmittel: Die Substanz krystallisiert aus Petroleumäther in sehr kleinen, farblosen und glänzenden Kryställchen.

Monoklin prismatisch.

$$a : b = 0,9463 : 1; \beta = 121^{\circ}36\frac{1}{2}'.$$

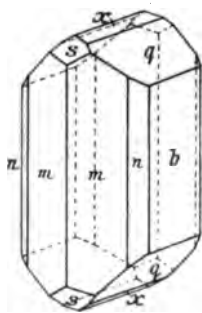
Das Verhältniss  $b : c$  konnte in Folge des Fehlens geeigneter Endflächen nicht bestimmt werden.

Die beobachteten Formen sind:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ .

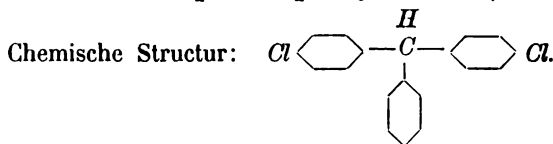
	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$*38^{\circ}52'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$*58^{\circ}23\frac{1}{2}'$	—
$m : b = (110) : (010)$	$54^{\circ}8'$	$54^{\circ}8'$
$m : c = (110) : (001)$	$65^{\circ}55'$	$65^{\circ}55'$

Die Auslöschungsschiefe auf den Flächen  $\{110\}$  beträgt ca.  $44^{\circ}$  gegen die Verticalaxe. Die Axenebene ist  $\{010\}$ ; geneigte Dispersion, mit  $\rho > \nu$ ; sie ist sehr stark. Die erste Mittellinie liegt im stumpfen Axenwinkel  $a : c$ .

Fig. 13.



### 12. Tri-p-Chlorphenylmethan<sup>2)</sup>.



Schmelzpunkt: ca.  $88^{\circ}$  C.

Lösungsmittel: Aus Petroläther umkrystallisiert,

<sup>1)</sup> Montagne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 1902, 21, 34—36.

<sup>2)</sup> Montagne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. (in einer später erscheinenden Abhandl.).

bildet diese Verbindung prachtvolle, wasserhelle Krystalle von dickprismatischem Habitus. Diese werden aber nach einiger Zeit trübe; ob hier Dimorphie vorliegt, wird noch näher untersucht werden.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0,5904 : 1 : 0,9264.$$

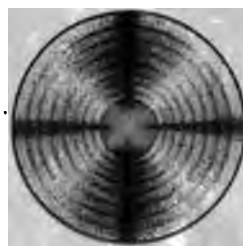
Die beobachteten Formen sind:  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $n\{130\}$ ,  $x\{012\}$ ,  $s\{102\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*61^{\circ} 7'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1})$	$*85 36$	—
$m : b = (110) : (010)$	$59 27$	$59^{\circ} 26\frac{1}{2}'$
$b : q = (010) : (011)$	$47 42$	$47 42$
$m : q = (110) : (011)$	$69 45$	$69 47\frac{1}{2}$
$q : x = (011) : (012)$	$47 57$	$47 57\frac{1}{2}$
$x : x = (012) : (0\bar{1}\bar{2})$	$49 42$	$49 44\frac{1}{2}$
$m : n = (110) : (130)$	$30 2$	$30 0$
$n : b = (130) : (010)$	$29 25$	$29 27$
$m : s = (110) : (102)$	$58 5$	$57 54$
$s : x = (102) : (012)$	$44 22$	$44 26$
$x : m' = (012) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$77 33$	$77 40$
$s : q = (102) : (011)$	$54 42$	$54 44$

Spaltbar gut nach  $\{110\}$ .

Das optische Verhalten dieser Verbindung ist sehr eigenthümlich und besonders zur schnellen Charakterisirung der Substanz geeignet. Das un-  
gemein lebhaft gefärbte Interferenzbild im convergenten polarisirten Lichte zeigt in Olivenöl das in Fig. 44 naturgetreu nachgebildete Aussehen. Im ersten Mo-  
mente meint man das einaxige Bild eines circularpolarisirenden Minerals, senkrecht zur optischen Axe, zu sehen. Beim Drehen des Tisches aber bewegen sich die Arme des dunklen Kreuzes in entgegengesetzter Richtung; in der Diagonalstellung bleiben die vier Arme erhalten, zeigen sich aber dann als vier diametral und einander theilweise durchkreuzende Hyperbeln, von denen zwei gegenüberliegende roth, die beiden anderen blau gefärbt erscheinen. In der Normalstellung der Fig. 44 sind die Ringe obendrein keine vollkommenen Kreise, sondern sie sind in jenem Kreuzarme, wo die violetten Strahlen sichtbar sind, etwas gebrochen und spitzig. Bei Normalstellung sind die abwechselnden Quadranten einerseits hellgelb mit feinen braunrothen und

Fig. 44.



violetten Ringen, andererseits hellblau mit breiten rosa Bändern. Der innere Theil der Figur bleibt hellgelb, zeigt jedoch in den letztgenannten Quadranten zwei rothe, in den erstgenannten zwei blaue Punkte, welche die Kreuzung der Axenebenen für rothe und blaue Strahlen beweisen. Die Axenebene für die violetten, blauen und grünen Strahlen ist  $\{001\}$ , für die rothen und orangen aber  $\{010\}$ ; die erste Mittellinie ist die Brachydiagonale  $a$ .

Der Charakter der Doppelbrechung für alle Strahlen ist negativ; bei Anwendung farbiger Gläser ergeben sich die Axenwinkel für Roth, Grün und Violett als sehr klein, so dass die Krystalle für diese Farben nahe einaxig sind.

Das Verhalten der Substanz in Bezug auf die Lage der optischen Elasticitätsachsen ist vollkommen normal.

### 13. Die ternäre Verbindung $AgNO_3 + 2C_2H_4(CN)_2 + H_2O$ .

Vor einiger Zeit habe ich die binären Verbindungen beschrieben, welche zwischen Silbernitrat und Bernsteinsäurenitril existenzfähig sind (s. diese Zeitschr. 37, 344 f.).

Fig. 45.



Von den zwei möglichen, dort erwähnten ternären Complexen konnte ich den hier beschriebenen endlich in Gestalt sehr langer, leicht schmelzbarer Nadeln erhalten, welche ebenfalls dem rhombischen Systeme angehören (Fig. 45).

Die Manipulation mit diesen Krystallen ist eine sehr schwierige, da die Verbindung bei  $34,3^\circ \text{C.}$  — und wenn Feuchtigkeit da ist, noch unterhalb dieser Temperatur — in die Verbindung  $AgNO_3 + C_2H_4(CN)_2$  und in eine Flüssigkeit von bestimmter Zusammensetzung übergeht. Einen reellen Schmelzpunkt besitzt die Substanz daher eigentlich nicht, obgleich die Krystalle schon bei leiser Berührung mit der Hand in Flüssigkeit umgewandelt werden.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0,8900 : 1 : ?.$$

Die anscheinend hexagonalen Prismen zeigen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110) =$	$48^\circ 20'$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$83^\circ 20\frac{1}{2}'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$90^\circ 2'$	$90^\circ 0'$

Die Flächen von  $m$  und  $b$  waren bedeckt mit zahllosen mikroskopisch kleinen Rauten der Verbindung  $AgNO_3 + C_2H_4(CN)_2$ .



## VI. Ueber eine neue Camera zur stereoskopischen Abbildung mikroskopischer und makroskopischer Objecte.

(Mittheilung aus der R. Fuess'schen Werkstatt.)

Von

C. Leiss in Steglitz bei Berlin.

(Mit 3 Textfiguren und Taf. II.)

Dieser neue, nach Angaben des Herrn Dr. W. Scheffer construirte Apparat, den ich der Kürze halber als »stereographische Camera« bezeichnen möchte, kann neben seiner eigentlichen Bestimmung auch aufs Vortheilhafteste als eine gewöhnliche senkrechte mikrophotographische Camera in Verbindung mit einem Mikroskop gebraucht werden. Für die Aufnahme von Stereophotogrammen wird man sich im Allgemeinen schwacher und mittlerer Vergrößerungen unter Anwendung kurzbrennweitiger photographischer Objective oder der gebräuchlichen mittleren Mikroskopobjective (ohne Ocular) bedienen.

Das Verfahren, mit Hülfe dieses Apparates Stereogramme herzustellen, ist gewissermassen eine Nachahmung des binocularen Sehens, wobei die körperlich erscheinenden Gegenstände von zwei verschiedenen Orten aus betrachtet werden. Die gewöhnliche bekannte Stereoskopcamera wendet bekanntlich hierfür zwei im mittleren Augenabstande von einander entfernte Objective gleicher Brennweite an. Man kann aber ebensowohl auch stereoskopische Bilder unter Benutzung nur eines Objectives bekommen, wenn man mit diesen zwei Aufnahmen von zwei verschiedenen Orten, die der Stellung der beiden Augen entsprechen, macht. Und dieses letzterwähnte Princip findet bei dem nachfolgend beschriebenen Apparate Anwendung, indem die Stereogramme durch zwei, zeitlich getrennte Aufnahmen des ruhenden Objectes unter verschiedenen Winkeln erhalten werden<sup>1)</sup>. Jede

<sup>1)</sup> Mikrostereogramme, aber unvollkommen in ihrer Wirkung, haben auch andere, so z. B. G. Fritsch »Ueber das stereoskopische Sehen im Mikroskop und die

der beiden für ein Stereogramm erforderlichen Aufnahmen wird auf eine besondere Platte gemacht.

Fig. 1.



**Beschreibung des Apparates.** Der Apparat selbst (Fig. 1) besteht aus der Grundplatte *A*, auf welcher sich der säulenartige Träger *B* erhebt. Bei *D* ist eine Axe angeordnet, um welche die Drehung des Theiles *C* stattfindet. Mit der Knebel-schraube *E* kann die Bewegung gebremst werden. Das Maass der Drehung giebt die Theilung auf *T* an. In einen Ansatz des Theiles *C* steckt sich die mit Millimetertheilung versehene Stange *F* ein. Letztere kann mit der Schraube *f* festgeklemmt werden. Auf dem Stabe verschieben sich zwei Träger, welche den Cassettenrahmen resp. den Objectivtheil halten. Die Stellung dieser bei-

den Träger kann durch die Schrauben *a* und *b* fixirt werden.

Der Cassettenrahmen ist so eingerichtet, dass die Cassetten und Einstellscheiben nicht eingeschoben, sondern eingelegt werden, so dass eine Erschütterung beim Einbringen der Cassetten etc. völlig ausgeschlossen ist. Als Cassetten gelangen sehr praktische Blechcassetten zur Anwendung; diese haben den Vorzug gegen die Holzcassetten, dass sie absolut lichtdicht sind und die Schieber stets leicht und sicher gehen. Das Plattenformat ist  $9 \times 12$  cm.

Die Einstellvorrichtung des Objectives besteht aus einer Triebbewegung *t*, welche auf einem Schlitten *s* montirt ist. In dem Holzrahmen ist ein Expositionsregler angebracht, der durch den Knopf *e* bethätigt wird. Mikroskopobjective mit englischem oder dem deutschen (Hartnack'schen)

Herstellung stereoskopischer Mikrotypen auf photographischem Wege, Festzeitschrift zur Feier des hundertjährigen Bestehens der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin, 1873, ausgeführt. Bei diesem Verfahren befand sich das Object auf einem drehbaren Objecttische (sogenannte Wippe) und es wurden von demselben ebenfalls zwei zeitlich getrennte Aufnahmen wie im vorliegenden Falle gemacht.

Gewinde können unter Benutzung geeigneter Anschlussstücke ohne Weiteres an die Camera angeschraubt werden.

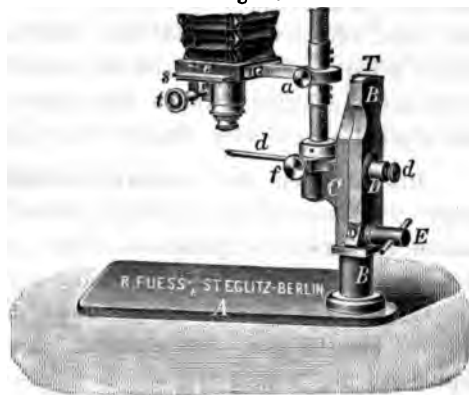
Für gewöhnliche mikrophotographische Aufnahmen kann das Schiebrettchen mit der daran befindlichen Einstellvorrichtung für das Objectiv herausgezogen und durch ein anderes ersetzt werden, an dem ein schwarzes Säckchen befestigt ist, das den Lichtabschluss zwischen Mikroskop und Camera herstellt.

Der eigentliche Cameratheil lässt sich nach Lösen der Schraube *f* auf die verticale Stange *F* bei Seite schlagen. Diese Einrichtung (D.R.G.M. Nr. 182648) hat den Vorzug, jeder Zeit bequem an den Objecttisch und besonders bei der Aufnahme gewöhnlicher Mikrophotographien an das Mikroskop gelangen zu können, ohne deswegen die Einstellung wiederholen zu müssen.

**Gebrauch des Apparates.** Der Vorgang bei der Aufnahme ist kurz folgender: Zunächst wird die Centrirs Spitze *d* in die durchbohrte Axe *D* gesteckt (Fig. 2), auf diese Spitze scharf eingestellt und der das Objectiv tragende Schlitten *s* verschoben, bis das Bild genau im Kreuzungspunkte der auf der Einstellscheibe angegebenen Mittellinien sich befindet. Hierauf wird die Centrirs Spitze entfernt. Die Camera wird dann um einen bestimmten Betrag (gewöhnlich  $3\frac{1}{2}^{\circ}$ ) nach der einen Seite geneigt und das Object durch Heben oder Senken des in der Fig. 4 sichtbaren Objecttisches scharf eingestellt, ohne dass an der Stellung des Objectives irgend etwas geändert wird. Nach der Belichtung der einen Platte wird die Camera um denselben Betrag nach der anderen Seite geneigt und ohne jede Zwischenmanipulation die Aufnahme auf die zweite Platte bewirkt.

Der Beleuchtung des Objectes muss, wenn die Aufnahmen gut ausfallen sollen, einige Aufmerksamkeit geschenkt werden. Eine vorzügliche gleichmässige Beleuchtung von allen Seiten erhält das Object durch Anwendung von Reflectoren aus Gyps oder Parabolspiegeln aus Metall, wie solche auf Wunsch dem Apparate beigegeben werden. Dieselben wirken genau wie der bekannte Lieberkühn'sche Spiegel; sie unterscheiden sich von diesem nur dadurch, dass sie nicht wie jener an dem Objectiv befestigt, sondern wie aus Fig. 3 ersichtlich, über das Object gelegt werden. Letzteres liegt dabei über einem undurchsichtigen Untergrund von mög-

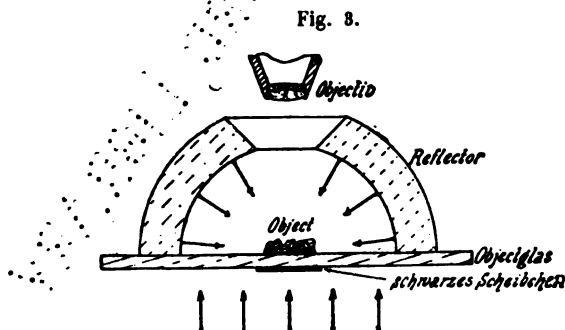
Fig. 2.



lichst geringen Dimensionen. Das von dem Beleuchtungsspiegel kommende Licht gelangt in den kugelförmigen Hohlraum des Gypskörpers und wird

von demselben völlig diffus reflectirt. Das Object erhält hierdurch eine völlig gleichmässige Beleuchtung ohne jeden Schatten. Die Einstellung geschieht durch eine Oeffnung im oberen Theile des Reflectors.

In vielen Fällen wird es angenehm sein, auch die Vergrösserung des aufzunehmenden Objectes bei Anwendung bestimmter Objective und



einer gewissen Balglänge der Camera zu kennen. Diese zu bestimmen ist ziemlich einfach; es geschieht dies am besten derart, dass man ein Glasmikrometer, feinen Maassstab oder dergl. auf den Objecttisch legt, mit dem betr. Objectiv das Bild des vergrösserten Mikrometers oder Maassstabes scharf auf der Mattscheibe einstellt und nun mittelst eines auf die Mattscheibe gelegten zweiten Maassstabes die Vergrösserung des auf der Mattscheibe abgebildeten Maassstabes direct misst.

**Beschneiden der aufzuklebenden Bilder.** Das Beschneiden der Bilder wird wesentlich erleichtert dadurch, dass die Neigung in einer den langen Plattenkanten parallelen Ebene erfolgt. Es ergeben diese also die Richtung hinsichtlich der Begrenzung der Bilder in ihrer Längsausdehnung. Als Abstand der beiden Bilder nimmt man die mittlere Augenentfernung, also ca. 63—65 mm. Die einander zugekehrten Kanten der beiden Bilder sind dabei gleich weit von der Mitte des einzelnen Bildes, also etwa 32 mm entfernt. Einen guten Anhalt für die Bildmitte geben die während der Aufnahme in den Cassettenrahmen eingelegten kreisrunden Blenden, wie solche jeder Camera einige in verschiedener Grösse beigegeben sind.

Das in der Tafel II reproducirte Stereophotogramm zeigt die Aufnahme einer Goldkrystallgruppe, die mir Herr Prof. Klein neben einigen anderen Objecten zu diesem Zwecke freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Die Vergrösserung des Bildes ist eine etwa siebenfache.

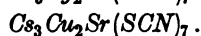
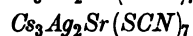
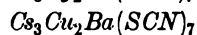
## VII. Untersuchung und Vergleichung einiger isomorpher Tripel-Thiocyanate.

Von

J. C. Blake in New Haven, Conn.

(Mit 4 Textfiguren.)

Folgende vier Tripel-Thiocyanate, welche kürzlich von Wells und Anderen<sup>1)</sup> dargestellt worden sind, wurden krystallographisch untersucht:



Die Krystalle eignen sich sehr gut zur optischen Untersuchung und

Fig. 1.

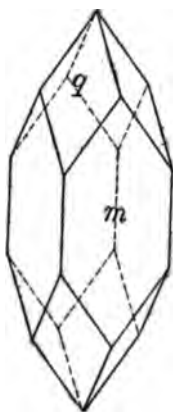


Fig. 2.

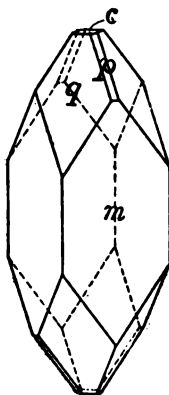
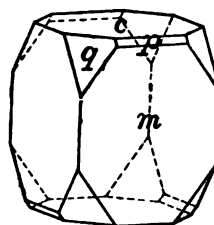


Fig. 3.



sind besonders dadurch interessant, dass die bisphenoidische Klasse des tetra-

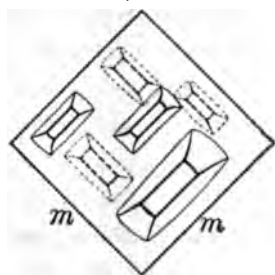
<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **28**, 245.

gonalen Systems, zu dem sie gehören, nur ganz wenige Vertreter sowohl unter den natürlichen wie unter den künstlichen Verbindungen besitzt, und weil sie, da sie isomorph sind, ein neues Feld für das vergleichende Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften bieten. Leider ist die Anzahl der dargestellten und zu dieser Gruppe gehörigen Salze zu klein, um genügend Licht auf die relativen Variationen zu werfen, welche eine chemische Aenderung bewirkt, oder den erhaltenen Schlüssen grösseres Gewicht zu verleihen.

Es wurden folgende Formen beobachtet:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $q\{204\}$ .

Den allgemeinen Habitus der Krystalle zeigen die Figg. 2 und 3, mit dem Bisphenoid  $p\{111\}$ . Der bisphenoidische Charakter der Krystalle wurde aber überdies noch weiter festgestellt durch den zweizähligen Charakter der Aetzfiguren auf der basischen Spaltfläche. Die basische Spaltbarkeit ist eine ausgesprochene Eigenthümlichkeit aller dieser Salze, welche die Herstellung optischer Platten und solcher zu Aetzung leicht gestattet. Die Aetz-

Fig. 4.



figuren, welche in allen Fällen nicht sehr scharf sind, werden am besten mit verdünntem Ammoniak erhalten. Ihr Charakter ist aus Fig. 4 ersichtlich; sie lassen deutlich die zweizählige Symmetrie der Hauptaxe erschen, überdies sind die Figuren am entgegengesetzten Ende desselben basischen Schnittes dazu rechtwinkelig orientiert, wie es die punktirten Linien in der Figur andeuten. Auf diese Weise wurde der bisphenoidische Charakter des Silber-Baryumsalzes festgestellt,

obgleich Flächen von  $p\{111\}$  an keinem Krystalle beobachtet wurden. That- sächlich wurde auch an diesem Salze, dem zuerst dargestellten, der bisphe- noidische Charakter nicht vermuthet, bis die übrigen Salze dargestellt und untersucht waren.

Die untersuchten Krystalle hatten eine Dicke von 4 mm bis 4 cm und eine entsprechende, in der Figur ausgedrückte Länge, sie zeigen öfters eine parallele Gruppenverwachsung. Ein grosses Individuum des Silber-Strontium- salzes insbesondere erscheint aufgebaut aus einer Anzahl kleinerer Theilindi- viduen in paralleler Stellung, an denen die einzelnen Pyramidenflächen  $q\{204\}$  leicht zu unterscheiden sind. Die Krystalle sind, wenn sie keine Einschlüsse enthalten, klar und farblos und geben, mit Ausnahme des Silber-Strontiums Salzes, gute Reflexe.

Basische Platten aller Salze geben eine normale einaxige Interferenz- figur, alle zeigen sich optisch negativ. Die gut entwickelten Pyramiden- flächen  $q\{204\}$  und  $\bar{q}\{204\}$  der verschiedenen Salze dienten als Prismen zur Bestimmung der Brechungsindices für gelbes Licht.

**Cs<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>Ba(SCN)<sub>7</sub>.**

Die Krystalle dieses Salzes haben den Habitus der Fig. 4, bestehen aus dem Prisma  $m\{110\}$  und der verwendeten Pyramide  $q\{201\}$ , manchmal ist auch  $c\{001\}$  in geringer Entwicklung zugegen. Sphenoidische Entwicklung ist äusserlich nicht zu erkennen. Es wurden gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$q : q'' = (201) : (\bar{2}01) =$	$*122^{\circ}14'$	—
$q : q' = (201) : (021)$	76 30	76°30'
$m : q = (110) : (201)$	54 45	54 45

Verticalaxe  $c = 0,9063$ .

Brechungsindices für gelbes Licht:  $\omega = 1,7764$ ,  $\varepsilon = 1,6788$ , Differenz = 0,0973.

**Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Ba(SCN)<sub>7</sub>.**

Die Krystalle dieses Salzes zeigen öfters den Habitus wie jene des *Ag-Ba*-Salzes Fig. 4, doch tritt hierzu meist noch das Bisphenoid  $p\{111\}$  und die Basis  $c\{001\}$  Fig. 2. Eine Untersuchung von über 20 Krystallen einer Krystallisation zeigte keinerlei Variation der  $p$ -Flächen, was entschieden den hemiëdrischen Charakter der Krystalle bestätigt. Eine Anzahl anderer Krystalle zeigt ein mehr kubisches Aussehen, bedingt durch grosse Entwicklung der Basis  $c\{001\}$  Fig. 3 und Zurücktreten von  $q\{201\}$  und  $p\{111\}$ . Auch hier ist keine Variation in der Vertheilung der Sphenoidflächen zu constatiren. An einem Krystalle wurde eine einzige gut entwickelte Fläche  $a\{100\}$  festgestellt. Gemessen wurde:

	Gemessen:	Berechnet:
$q : q = (201) : (\bar{2}01) =$	$*122^{\circ}52'$	—
$q : q = (201) : (021)$	76 44	76°47'
$m : q = (110) : (201)$	54 38	54 37
$c : p = (001) : (111)$	52 23	52 24

Axe  $c = 0,9483$ .

Brechungsindices für Gelb:  $\omega = 1,8043$ ,  $\varepsilon = 1,6882$ , Differenz = 0,1131.

**Cs<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>Sr(SCN)<sub>7</sub>.**

Der Habitus dieses Salzes ist derselbe, wie der der *Ag-Ba*-Verbindung, die sphenoidischen Flächen von  $p\{111\}$  wurden aber nur an zwei Krystallen unter 20 beobachtet (Fig. 2). Die Reflexe waren im günstigsten Falle nur unvollkommen, obgleich viele Krystalle aus verschiedenen Krystallisationen durchgemessen wurden. Daher sind die erhaltenen optischen Daten nicht genügend für einen Vergleich mit jenen der anderen Salze, obgleich dieselben genügend charakteristisch sind, um dies Salz in der Reihe unterzubringen.

Axe  $c = 0,9165$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$q : q = (201) : (\bar{2}01) =$	$*122^{\circ}46'$	—
$q : q = (201) : (021)$	76 35	$76^{\circ}44\frac{1}{2}'$
$m : q = (110) : (201)$	51 42	51 38
$c : p = (001) : (111)$	52 29	52 21

**$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Sr}(\text{SCN})_7$ .**

Habitus wie beim *Cu-Ba*-Salz, mit dem Unterschiede, dass das Sphenoid  $p\{111\}$  und  $c\{001\}$  meist grösser entwickelt ist, als in Fig. 2; die  $p\{111\}$ -Flächen sind oft so gross wie die Flächen der Pyramide  $q\{201\}$ , so dass der sphenoidische Charakter stärker hervortritt als an den übrigen Salzen.

	Gemessen:	Berechnet:
$q : q = (201) : (\bar{2}01) =$	$*122^{\circ}44'$	—
$q : q = (201) : (021)$	76 41	$76^{\circ}43\frac{1}{2}'$
$m : q = (110) : (201)$	51 39	51 38
$c : p = (001) : (111)$	52 18	52 20

Axe  $c = 0,9158$ .

Brechungsindices für Gelb:  $\omega = 1,8535$ ,  $\varepsilon = 1,6982$ , Differenz  $= 0,1553$ .

Wie ersichtlich, sind die Brechungsindices hoch und die Doppelbrechung gleichermassen. Ferner bestätigen die relativen Werthe der Brechungsindices für den ordinären und extraordinären Strahl den optisch negativen Charakter des Materials. Die Regelmässigkeit der physikalischen und chemischen Aenderungen ist in folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Salz:	Mol.-Gew.:	Entwickl. von $p\{111\}$	$c$	$\omega$	$\varepsilon$	Doppelbrech.:
<i>Cs-Ag-Ba</i>	1042,5	fehlt	0,9063	1,7764	1,6788	0,0973
<i>Cs-Cu-Ba</i>	998,2	klein	0,9183	1,8013	1,6882	0,1131
<i>Cs-Ag-Sr</i>	993,3	klein	0,9165 <sup>1)</sup>	—	—	—
<i>Cs-Cu-Sr</i>	949,0	gross	0,9158	1,8535	1,6982	0,1553

Die Salze sind nach abnehmendem Molekulargewicht geordnet. Wie ersichtlich, werden beim Ersetzen der schweren Metalle durch leichtere beide Brechungsindices sowohl, wie auch die Doppelbrechung successive grösser, obgleich das Gegentheil zu erwarten war. Die Entwicklung des Bisphenoids  $p\{111\}$  zeigt eine ähnliche Regelmässigkeit, während die Längen der  $c$ -Axe das umgekehrte Verhalten zeigen, mit Ausnahme des *Ag-Ba*-Salzes. Es

<sup>1)</sup> Wiederholt angestellte Versuche, Werthe für die Brechungsindices zu erlangen, waren erfolglos wegen der grossen Löslichkeit des Materials und der damit verbundenen Schwierigkeit, die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien. Die Krystallflächen waren daher stets uneben und die Reflexe verschwommen; es ist deshalb auch der Werth für die  $c$ -Axe weniger verlässlich, als jener für die übrigen Salze.



kann daraus gefolgert werden: 1) Aehnlichkeit des Atomgewichtes der basischen Elemente, wie beim *Cs-Ag-Ba*-Salz, führt zur Abnahme sowohl der Brechungsindices, als auch der Doppelbrechung, sowie zur Unterdrückung der sphenoidischen Form. 2) Weder die chemische Zusammensetzung, noch die optischen Eigenschaften bieten eine einfache Beziehung zur Länge der Verticalaxe.

Das specifische Gewicht eines jeden Salzes wurde an zwei verschiedenen Proben bestimmt und zwar durch Schweben in verdünntem Methylenjodid. Die so erhaltenen Zahlen wurden zur Berechnung der topischen Axen nach der von Muthmann<sup>1)</sup> angegebenen Methode verwendet. Bezeichnet man mit  $\Gamma$  das Aequivalentvolum, mit  $\varphi$  die horizontale Seite des Elementarparallelepipeds, mit  $\chi = \varphi\sqrt{2}$  die Diagonale der Basis desselben, mit  $\omega$  seine Höhe, so dass  $\frac{\omega}{\chi} =$  dem Axenverhältnisse  $c$ , so ergibt sich:

Salz:	Spec. Gew.:	$\Gamma$	$\chi$	$\varphi$	$\omega$	$\omega - \varphi$
<i>Cs-Ag-Ba</i>	3,0255	344,56	7,2443	5,1225	6,5656	1,4431
<i>Cs-Cu-Ba</i>	2,9237	344,44	7,1907	5,0845	6,6031	1,5186
<i>Cs-Ag-Sr</i>	2,9688	334,58	7,1470	5,0535	6,5504	1,4966
<i>Cs-Cu-Sr</i>	2,8820	329,29	7,1110	5,0284	6,5123	1,4842

Die Beziehungen dieser Werthe zu einander sind folgende:

Salz:	$\varphi$ (Differenz):	$\omega$ (Differenz):
A. $\left\{ \begin{array}{l} AgBa - CuBa \\ AgSr - CuSr \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0380 \\ 0,0254 \end{array} \right\} 0,0426$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,0375 \\ 0,0378 \end{array} \right\} 0,0753$
	$\underline{0,0634}$	$\underline{0,0003}$
B. $\left\{ \begin{array}{l} AgBa - AgSr \\ CuBa - CuSr \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0690 \\ 0,0564 \end{array} \right\} 0,0426$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0455 \\ 0,0908 \end{array} \right\} 0,0753$
	$\underline{0,1254}$	$\underline{0,1063}$
C. $\left\{ \begin{array}{l} CuBa - AgSr \\ AgBa - CuSr \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0340 \\ 0,0944 \end{array} \right\} 0,0634$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0530 \\ 0,0533 \end{array} \right\} 0,0003$
	$\underline{0,1254}$	$\underline{0,1063}$

Die Relationen der Werthe  $\varphi$  für die verschiedenen Salze sind wie ersichtlich ganz regelmässig. In jedem Falle ist die Substitution eines schweren Elementes durch ein leichteres begleitet von einer Abnahme des Werthes  $\varphi$ , und diese Abnahme ist grösser für schwerere Moleküle als für leichtere. So ist die Aenderung hervorgerufen durch Substitution von Kupfer für Silber grösser bei Gegenwart von Baryum, als bei Strontium; und die Aenderung, welche bewirkt wird durch Vertretung des Baryum durch Strontium, grösser beim Silber- als beim Kupfersalz. Die Uebereinstimmung der Zahlen 0,0426 und 0,0753 bei A. und B. ist eine Folge der gleichen mathe-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 22, 518.

matischen Operation, dagegen ist von grossem Interesse die Thatsache, dass eine dieser Zahlen beinahe genau das sechsfache der anderen ist.

Eine einfache Erklärung der für  $\omega$  erhaltenen Werthe war nicht zu erreichen. Die Ersetzung des Baryums durch Strontium verursacht eine viel grössere Aenderung im Werthe von  $\omega$  bei Gegenwart von Kupfer als von Silber, während die Aenderung, welche durch Ersetzung des Silbers durch Kupfer bedingt wird, von gleicher Grösse, aber von entgegengesetztem Vorzeichen ist, je nachdem die Substitution im Strontium oder im Baryumsalze stattfindet.

Diese Anomalien können erklärt werden unter der Annahme, dass der Werth, welcher für die Länge der Verticalaxe des Silber-Strontiumsalzes bestimmt wurde, ungenau ist. Vorausgesetzt, dass die Aenderung im Werthe  $\omega$  bei der Substitution von Kupfer für Silber dieselbe ist bei Anwesenheit von Baryum wie von Strontium und dass die durch Ersetzung des *Ba* durch *Sr* bedingte Aenderung dieselbe ist bei Gegenwart von Silber wie bei der von Kupfer, so erhalten wir durch Rückrechnung die folgenden Werthe für das Silberbaryumsalz:

$$\chi = 7,1883; \varphi = 5,0818; \omega = 6,4748; \omega - \varphi = 1,3930,$$

woraus sich folgende Beziehungen ergeben:

	Salz:	$\varphi$ (Differenz):	$\omega$ (Differenz):
A.	$\left\{ \begin{array}{l} AgBa - CuBa \\ AgSr - CuSr \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0380 \\ 0,0537 \end{array} \right\} 0,0157$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,0375 \\ -0,0375 \end{array} \right\}$
		$\underline{0,0917}$	$\underline{0,0750}$
B.	$\left\{ \begin{array}{l} AgBa - AgSr \\ CuBa - CuSr \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0407 \\ 0,0564 \end{array} \right\} 0,0157$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0908 \\ 0,0908 \end{array} \right\}$
		$\underline{0,0971}$	
C.	$\left\{ \begin{array}{l} CuBa - AgSr \\ AgBa - CuSr \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0027 \\ 0,0944 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1282 \\ 0,0533 \end{array} \right\} 0,0750$
		$\underline{0,0971}$	

Wenn diese Zahlen der Wirklichkeit entsprechen, so ist der Effect der Ersetzung des Silbers durch Kupfer deutlich sowohl in der Richtung der  $\varphi$ -Axe und mit entgegengesetztem Vorzeichen in der Richtung der  $\omega$ -Axe, und ganz verschieden von jenem, welchen die Substitution von Strontium für Baryum bewirkt, bei der die  $\omega$ -Axe doppelt soviel als die  $\varphi$ -Axe und im selben Sinne geändert wird.

Unter diesen Voraussetzungen ist der Werth der Verticalaxe des Silber-Strontiumsalzes zu ändern in 0,9007; dadurch wird:

	Berechnet:	Gemessen:
$q : q'' = (201) : (\bar{2}01) =$	$121^{\circ}56'$	$122^{\circ}46'$
$q : q' = (201) : (021)$	$76 \ 23$	$76 \ 35$
$m : q = (110) : (201)$	$51 \ 49$	$51 \ 42$
$c : p = (004) : (111)$	$51 \ 52$	$52 \ 29$

Die Uebereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werthen ist so gering, dass es nicht geeignet erscheint, die erwähnten Anomalien durch die oben gemachte Annahme zu erklären. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass irgend ein intermediärer Werth von  $q : q''$ , etwa  $122^{\circ} 30'$ , der Wirklichkeit näher kommt, als einer der oben gegebenen Werthe, weil dann die Uebereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werthen eine weit bessere wäre. Zur Entscheidung der Frage müsste jedoch eine genauere Bestimmung dieses Werthes vorliegen.

Versuche, das Cäsium durch Rubidium zu ersetzen, blieben erfolglos.

Herrn Penfield für seine gütige Unterstützung und Herrn Wells für die lebenswürdige Ueberlassung des Materiales sei hier bestens gedankt.

---

## VIII. Untersuchung polymorpher Körper.

Von

B. Gossner in München.

(Mit 8 Textfiguren.)

---

### Einleitung.

Die allgemeine Beobachtung, welche die erste Anwendung krystallographischer Methoden auf die Untersuchung chemischer Verbindungen ergab, war, dass ein und derselbe Körper immer wieder in derselben Krystallform auftrat und dass andererseits chemisch verschiedene Körper auch verschiedene Krystallformen zeigten. Auf Grund der Thatsache, dass besonders Mineralien, auf jede beliebige Weise entstanden, immer dieselbe Krystallform zeigten, glaubte sich Haüy zu dem Satze berechtigt, dass jedem Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung auch eine bestimmte, ihm eigene Krystallform zukomme. Den ersten Widerspruch gegen diesen Satz bot der kohlensaure Kalk, welcher als Kalkspath und als Aragonit in zwei verschiedenen Formen krystallisirt. Durch die Analysen von verschiedenen Forschern (Klaproth, Thénard, Vauquelin u. a.) war die chemische Identität der beiden Mineralien ohne allen Zweifel festgestellt. Versuche, eine Deutung dieser Erscheinung zu geben, hatten lange Zeit wenig Erfolg. Einige Forscher glaubten die Ursache in einem kleinen Gehalt von Strontium suchen zu müssen, der sich nach den Analysen mehrerer Autoren fast immer im Aragonit vorfand, indem sie annahmen, dass das kohlensaure Strontium, der Strontianit, der um jene Zeit entdeckt wurde, dem kohlensauren Kalk seine Krystallform aufzwinge. Haüy, der auf seinem Satze beharrte, musste die Erscheinung unerklärt lassen. Die Widersprüche gegen den Haüy'schen Satz mehrten sich, als Mitscherlich<sup>1)</sup> 1824 künstlich Körper erhielt, die ohne Zweifel gleiche chemische Zusammensetzung und doch ganz verschiedene Krystallform zeigten. Es war das phosphor-

---

1) Ann. Chim. 1824, 19, 350.

saure Natron  $PO_4NaH_2.H_2O$ , das in zwei rhombischen Modificationen bekannt ist. Bald folgte die Entdeckung einer monoklinen Modification des Schwefels<sup>1)</sup>; später wurde von Mitscherlich  $HgJ_2$  in einer gelben und einer rothen Modification beobachtet<sup>2)</sup>. An Stelle des alten Satzes von Haüy stellte Mitscherlich auf Grund experimenteller Untersuchung den Satz, »dass ein und derselbe Körper, der aus denselben Stoffen nach denselben Proportionen zusammengesetzt ist, zwei verschiedene Formen annehmen kann«. Die Erscheinung wurde später mit dem Namen Dimorphie bezeichnet. Die allgemeinere Bezeichnung Polymorphie ergab sich, als auch Körper mit mehr als zwei Modificationen gefunden wurden. Sie erstreckte sich auch auf das Gebiet der Kohlenstoffchemie, als Zincke<sup>3)</sup> zwei krystallographisch und physikalisch verschiedene Modificationen des Benzophenons entdeckte und von Bodewig<sup>4)</sup> der erste dimorphe Körper aus der organischen Chemie, das Paratolylphenylketon, in beiden Modificationen gemessen wurde.

Zahlreiches Thatfachenmaterial auf dem Gebiete der Polymorphie lieferten die Arbeiten von Frankenheim (1837, 1839, 1854), der eine grosse Anzahl dimorpher Körper beobachtete. Allein ausser der Beobachtung, dass die verschiedenen Modificationen im festen Zustande in einander überzuführen sind, die Haüy schon beim Aragonit gemacht hatte, und ausser der Bestätigung der von Mitscherlich beobachteten Umwandlungserscheinungen, besonders der Verschiedenheit im spec. Gewicht, trugen seine Untersuchungen zur Klarstellung wenig bei. Bedeutend erfolgreicher waren die Untersuchungen von O. Lehmann<sup>5)</sup>. Er hat die Fälle von Polymorphie auf dem Gebiete der organischen und unorganischen Chemie bedeutend vermehrt. Hinsichtlich der Beziehung der einzelnen Modificationen zu einander stellte Lehmann die allgemeine Thatsache fest, dass dieselben durch Temperaturänderung, wenn auch theilweise nur einseitig, in einander umgewandelt werden können. Er theilt die polymorphen Körper nach diesem Verhalten in zwei Gruppen, in enantiotrope und monotrope. Bei der ersteren Gruppe können die einzelnen Modificationen durch Temperaturänderung beliebig in einander übergeführt werden. Für die Umwandlung existirt eine bestimmte Temperatur, die Umwandlungstemperatur. Ober-

1) Ann. Chim. 1823, 24, 264.

2) Pogg. Ann. 1833, 28, 116. Hierbei giebt Mitscherlich bereits nähere Angaben über den Verlauf der Umwandlung und legt auch schon besonderes Gewicht darauf, dass dieselbe scharf verläuft und plötzlich erfolgt unter Volumenänderung, welche er als die Folge einer verschiedenen Anordnung der Theile bezeichnet.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 576.

4) Pogg. Ann. 1876, 158, 232.

5) Diese Zeitschr. 1877, 1, 43, 97, 626; 1880, 4, 609 u. s. w. Siehe auch Lehmann, Molekularphysik.

halb oder unterhalb derselben ist immer nur die eine Modification beständig. Doch kann eine Modification auch ausserhalb ihres Existenzgebietes bestehen; sie befindet sich dann im labilen Zustande und geht durch den geringsten äusseren Anlass in die stabile Form über. Bei den monotropen Körpern ist die Umwandlung nur einseitig möglich. Die eine Modification ist also immer die stabile, die andere immer die labile. Nur diese kann in die erstere umgewandelt werden. Ihre Bildung ist nur zufällig; sie bildet sich besonders leicht aus dem unterkühlten Schmelzfluss; nothwendig dafür ist, dass jeder Keim der stabilen Form ausgeschlossen ist; ihre Beständigkeit schwankt innerhalb weiter Grenzen. Die Häufigkeit ihrer Bildung beim Erstarren eines unterkühlten Schmelzflusses erklärt sich nach dem allgemein von Ostwald<sup>1)</sup> aufgestellten Prinzip, dass beim Uebergange eines Zustandes in einen anderen sich immer derjenige bildet, der mit der geringsten Energieänderung verbunden ist, dass also immer die Form mit der nächstgrössten freien Energie entsteht.

Auf die grosse Analogie, die zwischen Umwandlung und Schmelzen, beziehungsweise Erstarren besteht, hat bereits Lehmann aufmerksam gemacht. Alle drei Erscheinungen verlaufen unter Wärmetönung und plötzlicher Volumenänderung. Die Umwandlungswärme ist von Lehmann besonders beim  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$  beobachtet worden und seitdem für viele Fälle quantitativ bestimmt worden. Die Analogie der Umwandlungstemperatur mit der Schmelztemperatur wurde noch durch spätere Beobachtungen erweitert, besonders durch die Beobachtung, dass auch die Umwandlungstemperatur vom Druck abhängig ist. Reicher<sup>2)</sup> wies beim Schwefel nach, dass durch Zunahme des Druckes die Umwandlungstemperatur sinkt. Beim  $\text{AgJ}$  liegt nach Mallard und Le Chatelier<sup>3)</sup> unter einem Drucke von 3000 Atmosphären die Umwandlungstemperatur bei  $20^\circ \text{C.}$ , während sie bei gewöhnlichem Druck bei  $446^\circ$  liegt. Eine Umwandlungscurve wurde für  $\text{AgJ}$ ,  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$ , Schwefel u. s. w. von Tammann<sup>4)</sup> bestimmt. Dass hiernach auch durch blossen Druck schon Umwandlung hervorgebracht werden kann, hat F. Kreutz<sup>5)</sup> an mehreren Mineralien experimentell nachgewiesen. Spring<sup>6)</sup> wandelte durch Druck schwarzes Quecksilbersulfid in rotes um.

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur wurden verschiedene Methoden verwendet<sup>7)</sup>. Dieselben gründen sich darauf, dass bei der Umwandlung

1) Zeitschr. phys. Chemie 1897, **22**, 307.

2) Diese Zeitschr. 1884, **8**, 593.

3) Compt. rend. 1884, **99**, 457; Ref. diese Zeitschr. 1886, **11**, 658.

4) Wied. Ann. 1899, **68**, 553.

5) Diese Zeitschr. 1888, **5**, 236.

6) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1894, **7**, 382.

7) Eine ausführliche Beschreibung derselben giebt B. Roozeboom in seinem Buche »Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenregel«. Braunschweig 1894, **1**, 442—427. Vieweg u. Sohn.

eine Unstetigkeit in irgend einer physikalischen Eigenschaft oder allgemeiner: eine Aenderung im Energiegehalte auftritt. Auf die plötzliche Volumenänderung gründet sich die dilatometrische Methode von van't Hoff. Die thermometrische Methode von Hittorf gründet sich auf die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung. Der optischen Methode von Lehmann und Schwarz liegt die plötzliche Aenderung in der Licht- beziehungsweise Doppelbrechung zu Grunde. Die elektrische Methode von Hittorf beruht auf der plötzlichen Aenderung in der Leitfähigkeit. Auf der Verschiedenheit der Löslichkeit beruhen die Umwandlungselemente und die Methode der directen Bestimmung der Löslichkeitscurve.

Vom rein physikalischen Standpunkte aus ist für die Beziehungen oder vielmehr Verschiedenheiten zwischen zwei Modificationen ein reiches Beobachtungsmaterial vorhanden. Weit weniger ist die Frage untersucht, ob eine krystallographische Beziehung zwischen zwei dimorphen Formen besteht. In zahlreichen Fällen ist eine grosse Aehnlichkeit in der äusseren Form und den Winkeln mancher dimorpher Modificationen nicht zu verkennen. Kohlenstofftetrabromid,  $CBr_4$  — um nur ein Beispiel anzuführen —, das kubisch und monoklin krystallisirt, nähert sich in seiner monoklinen Form in Combination und Winkeln sehr dem regulären Oktaëder. Eine Gesetzmässigkeit hat sich hier jedoch nicht ergeben, da in noch mehr Fällen eine krystallographische Aehnlichkeit nicht zu beobachten ist. Scacchi hat deswegen für dimorphe Substanzen, die krystallographisch ähnlich sind, die Bezeichnung Polysymmetrie gewählt. Wyruboff hat für eine Reihe von Substanzen, besonders für solche mit Drehungsvermögen, zwei oder mehr Formen beobachtet, die grosse Aehnlichkeit zeigen, und zugleich nachgewiesen, dass beide Formen in Wirklichkeit nicht verschieden sind, sondern dass die höher symmetrische aus Zwillingseindividen der niedriger symmetrischen aufgebaut ist (Pseudosymmetrie). Bei wirklich polymorphen Substanzen ist nur in seltenen Fällen krystallographische Aehnlichkeit beobachtet. Dagegen ist von grösserem Interesse die Frage, in welcher Weise die Umwandlung einer Form in die andere verläuft, ob mit anderen Worten die zweite Modification in bestimmter Weise gegen die erste orientirt ist. Als ein Beispiel einer bestimmten Orientirung beider Formen gegen einander kann der Boracit gelten. Bei ihm sind nach Baumhauer<sup>1)</sup> und Mallard<sup>2)</sup> die rhombischen Individuen in ganz bestimmter Weise, und zwar in zwei ganz verschiedenen Anordnungen, gegen die Flächen der kubischen Form orientirt. Lehmann beobachtete wiederholt mikroskopisch, dass bei der Umwandlung die neue Modification in bestimmter Weise aus der ursprünglichen entsteht.

1) Diese Zeitschr. 1879, 3, 337.

2) Ann. Min. 1876, 10; Ref. diese Zeitschr. 1, 309.

Bei der Prüfung der Frage, ob hier eine Gesetzmässigkeit vorliege, hat Scacchi, wie schon erwähnt, die polysymmetrischen Körper von den wirklich dimorphen unterschieden. Bei den ersteren bildet sich die zweite Form immer in gesetzmässiger Orientierung aus der ersten; bei den dimorphen Körpern liegen dagegen bei der Umwandlung die zweiten Krystalle regellos gegen die ersten. Wyruboff weist ebenfalls darauf hin, dass bei manchen polymorphen Umwandlungen der Krystall vollkommen klar bleibt, bei anderen dagegen immer trüb wird (*polymorphisme directe*, *polymorphisme indirecte*), ohne jedoch für die Erscheinung Vorhandensein oder Fehlen einer bestimmten Orientirung in beiden Formen als Ursache zu bezeichnen.

Eine allgemeine Gesetzmässigkeit hat sich also hier nicht feststellen lassen. Diese Thatsache erklärt sich daraus, dass die Umwandlung immer sprungweise und rasch verläuft; wir erhalten in Folge dessen bei der Umwandlung eines Krystalls in die zweite Modification immer nur ein Aggregat derselben und nie einen einheitlichen Krystall. Zwei Momente sind jedoch beobachtet, die eine gewisse Gesetzmässigkeit bei der Umwandlung zweier Modificationen andeuten. Es ist das erstens die Thatsache, dass in fast allen Fällen die Umwandlung in dem Sinne verläuft, dass bei höherer Temperatur die höher symmetrische Form entsteht. Als Beispiel sei nur die Gruppe der Nitrate von  $K$ ,  $NH_4$ ,  $Tl$  u. s. w. erwähnt, die zum Theil in vier Modificationen bekannt sind, deren Symmetrie mit steigender Temperatur zunimmt. Das zweite Moment besteht darin, dass es polymorphe Körper giebt, bei denen die Umwandlung erfolgt, ohne dass dabei die Einheitlichkeit des Krystalls verloren geht; er bleibt vielmehr dabei vollkommen klar und durchsichtig. Es entsteht direct aus dem ursprünglichen Krystall ein neuer Krystall oder wenigstens ein Krystallstück der zweiten Form. In diesem Falle wäre es also möglich, durch directe Beobachtung die Orientirung beider Krystalle gegen einander festzustellen. Als Beispiel<sup>1)</sup> eines solchen Falles wird im Folgenden das Thalliumjodür beschrieben. Allein Versuche, die beiden Modificationen mit einander zu vergleichen, scheiterten an dem Mangel von brauchbaren Krystallen der bei gewöhnlicher Temperatur bestehenden Form. Es musste also die Frage, ob wirklich die Umwandlung im Sinne einer bestimmten krystallographischen Orientirung verläuft, auch in diesem einfachsten Falle noch unentschieden bleiben.

Die Frage nach dem Wesen der Polymorphie wurde von verschiedenen Autoren sehr verschieden beantwortet. Mitscherlich, ihr Entdecker, spricht

1) Ein weiteres Beispiel bietet vielleicht das schwefelsaure Lithium  $SO_4Li_2$  (Wyruboff, Bull. soc. min. franç. 1890, 18, 347; Ref. diese Zeitschr. 21, 284). Dasselbe ist monoklin, mit oktaederähnlichen Winkeln und Formen, über 500° kubisch und zeigt die Erscheinung, die Wyruboff als *polymorphisme directe* bezeichnet. Es ist zu vermuthen, dass hier einfach bei der Umwandlung ein wirkliches Oktaeder entsteht, jedoch ist dies nicht näher untersucht.



sich nur unklar aus. »Verschiedene Formen sollen nämlich entstehen, je nachdem die Lage der Atome zu einander verschieden ist.« Es ist hier-  
nach also chemische Isomerie die Ursache der Polymorphie, ebenso wie  
chemische Identität d. h. »die gleiche Anzahl der Atome«, »in gleicher  
Weise verbunden« gleiche Krystallform d. h. Isomorphie hervorbringt.  
Pasteur<sup>1)</sup> lässt nur solche Körper als dimorph gelten, deren Modificationen  
krystallographische Aehnlichkeit aufweisen, während er bei den übrigen  
Fällen als Ursache der verschiedenen Krystallformen chemische Isomerie  
annimmt.

Bravais<sup>2)</sup> war der Erste, der darauf hindeutete, dass zwischen Iso-  
merie und Dimorphismus ein Unterschied bestehe. Eine Erklärung für den  
Dimorphismus vermuthet er in einer verschiedenen Anordnung identischer  
Moleküle. Er sagt am Schluss seiner citirten Abhandlung: »Ich beschränke  
mich hier darauf, die polyatomige Form der Moleküle des krystallisirten  
Körpers als das zu bezeichnen, was die Art der Symmetrie der entsprechenden  
krystallinischen Schaar bestimmt; dieselbe Ursache, in ihre weiteren Conse-  
quenzen verfolgt, erklärt in einfacher Weise die Gesamtheit der Er-  
scheinungen . . . und des Dimorphismus. Wenn sie auch noch nicht völlig  
das so schwierige Problem des Dimorphismus löst, so deutet sie doch  
wenigstens an, auf welche Weise man suchen muss, den Dimorphismus von  
der Isomerie zu unterscheiden, und sie lässt erkennen, dass, in gewissen  
Fällen, der eigentliche Dimorphismus, d. h. die Krystallisation identischer  
Molekel in zwei verschiedenen Krystallsystemen . . . , wohl zulässig ist.«

Bravais hat damit im Princip als der Erste eine Ansicht ausgesprochen,  
wenn auch vorerst ohne experimentelles Beweismaterial, die sich in der Zu-  
kunft als am meisten den Thatsachen entsprechend erwiesen hat und die  
dann von verschiedenen Forschern näher modificirt wurde.

Vorerst lagen jedoch, wie schon erwähnt, zu wenig experimentelle  
Untersuchungen über polymorphe Substanzen vor, besonders in rein physikali-  
scher Hinsicht, und deshalb behielt auch die Theorie von Mallard, für die  
einige krystallographische Beobachtungen zu sprechen schienen, die Ober-  
hand. Mallard nimmt bekanntlich an, dass von zwei dimorphen Modifica-  
tionen, die verschiedene Symmetrie besitzen, die höher symmetrische aus  
aus der weniger symmetrischen durch innige Zwillingsbildung sich aufbaut,  
die so weit geht, dass von einer Lamellirung nichts mehr zu sehen ist.  
Nach dieser Theorie wäre zu erwarten, dass zwei Modificationen dieselben  
physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, spec. Gewicht, Löslichkeit u. s. w.)  
zeigen. Die Untersuchung von polymorphen Laboratoriumspräparaten er-  
gab jedoch gerade das Gegentheil, wie oben bereits erwähnt wurde. Mallard

1) Ann. Chim. Phys. 1848, 28, 1—4, 267.

2) Abhandlung über die Systeme von regelmässig auf einer Ebene oder im Raume  
vertheilten Punkten. Ostwald's Klassiker Nr. 29, S. 139.

hat diesen Widerspruch gegen seine Theorie auch selbst bald erkannt. Er hat daher auch im Laufe der Zeit seine Anschauungen verschiedentlich modificirt; allein der Grundgedanke seiner Theorie ist derselbe geblieben, ohne eine präcisere Fassung desselben, die den Widerspruch mit den beobachteten Thatsachen einwurfsfrei lösen könnte. Mallard beschränkte seine Theorie später auf eine bestimmte Anzahl von Körpern und ist geneigt, für ausgesprochen polymorphe Körper chemische Polymerie anzunehmen. Wie die Mallard'sche Theorie wirklich gewisse, der Polymorphie ähnliche krystallographische Erscheinungen allein richtig zu deuten vermag, werden wir später sehen.

Es war nun gerade eine Reihe von Mineralien, besonders die Feldspäthe, welche diese der Polymorphie ähnliche Erscheinung zeigten und für die deshalb die Mallard'sche Theorie die beste Erklärung bot. Deshalb hat diese Theorie lange Zeit Anklang gefunden. Ihr haben sich angeschlossen Sohncke und Groth, und in der That war es möglich, in höchst einfacher Weise Fälle von vermeintlicher Dimorphie durch polysynthetische Zwillingbildung zu erklären.

Als, wie schon erwähnt, zahlreiche Fälle nachgewiesen waren, bei denen die beiden Modificationen physikalisch vollkommen verschieden waren, erwies sich die Mallard'sche Theorie als nicht ausreichend. Später hat allerdings Wyrouboff<sup>1)</sup> besonders für circularpolarisirende Substanzen gezeigt, wie sie aus niedriger symmetrischen Individuen in der von Mallard angedeuteten Weise sich aufbauen (Pseudosymmetrie). Beckenkamp<sup>2)</sup> will für solche Substanzen, welche gleiches spec. Gewicht besitzen, die Erklärungsweise von Mallard gelten lassen. In dieser Abhandlung werden wir selbst eine Reihe von Beispielen kennen lernen, die bei vollständiger physikalischer Identität zwei krystallographisch verschiedene Formen besitzen und für welche die directe Beobachtung ergab, dass die eine, höher symmetrische Form aus der niedriger symmetrischen nach der Theorie von Mallard entsteht.

Zur Prüfung der Frage, wodurch bei wirklich physikalisch verschiedenen Modificationen die Verschiedenheit der Krystallform zu Stande kommt, nimmt Lehmann an, dass ein Krystall sich nicht aus einfachen, chemischen Molekülen, sondern aus physikalischen Molekülen aufbaut, die sich aus mehreren chemischen zusammensetzen. Physikalisches Molekül ist nach Lehmann »dasjenige kleinste Theilchen, welches durch mechanische Theilung entstanden gedacht werden kann«. Auf der Verschiedenheit dieser physikalischen Moleküle beruht nun die Erscheinung der Polymorphie und wird demgemäss mit dem

1) Bull. soc. min. 1890, **13**, 245, Ref. diese Zeitschr. **21**, 277; Ann. Chim. Phys. 1886 (6), **8**, 340, Ref. diese Zeitschr. **14**, 400; Bull. soc. min. franç. 1885, **8**, 78, Ref. diese Zeitschr. **12**, 343.

2) Diese Zeitschr. 1901, **34**, 633.

Namen »physikalische Isomerie«<sup>1)</sup> bezeichnet. Diese physikalische Isomerie kann zwei Ursachen haben: die physikalischen Moleküle sind aus einer verschiedenen Anzahl chemischer Moleküle aufgebaut — physikalische Polymerie, oder die physikalischen Moleküle sind aus derselben Anzahl von chemischen Molekülen aufgebaut, jedoch in verschiedener Anordnung — physikalische Metamerie. Ueber die Kräfte, die bei der Umwandlung eine Rolle spielen, die im ersteren Falle durch einen Zerfall in kleinere Molekülkomplexe, im letzteren durch eine Neuordnung der chemischen Moleküle im physikalischen bedingt ist, sagt uns diese Theorie nichts. Später hat Lehmann seine Ansicht über die Art und Weise, wie solche verschiedene physikalische Moleküle zu Stande kommen können, näher ausgesprochen. Er stellt den Satz auf: »Kein Körper besitzt mehr als eine Krystallform.« »Zeigen zwei Körper verschiedene Krystallformen, so sind sie chemisch verschieden, sei es als atomistische oder molekulare Verbindungen.« Die Kräfte, welche bewirken, dass zwei verschiedene »physikalische Moleküle« entstehen, sind nach Lehmann also chemischer Natur; darnach wäre chemische Verschiedenheit, also chemische Isomerie, die Ursache der Polymorphie. Eine ähnliche Anschauung vertritt später auch Wyruboff<sup>2)</sup>, indem er die Vermuthung ausspricht, dass zwischen Isomerie und Polymorphie vielleicht kein wesentlicher Unterschied besteht.

Einwandfreie Beobachtungen über die Aenderung der Molekülgrösse bei der Umwandlung polymorpher Formen liegen bis jetzt nicht vor. Rothmund<sup>3)</sup> glaubt, auf Grund der Umwandlungsercheinungen von Mischungen von  $CBr_4$  mit  $CCl_4$ , dass  $CBr_4$  in beiden Modificationen aus der gleichen Anzahl von Molekülen besteht; doch hat bereits Bodländer<sup>4)</sup> dagegen einen gewichtigen Einwurf gemacht, nach dem die Vermuthung Rothmund's als nicht bewiesen gelten muss. Nach Wolf Müller<sup>5)</sup> stellt sich, allerdings auch nur unter gewissen Voraussetzungen, die Umwandlung des Ammoniumnitrats bei  $32^\circ$  als ein Zerfall vierfacher Moleküle in dreifache dar. Es ist also auch hiernach ein Zerfall grösserer Molekülkomplexe nicht bewiesen. Schaum<sup>6)</sup> hält sogar einen solchen Zerfall auf Grund einiger von Würfel<sup>7)</sup> über die Grösse der Krystallmoleküle angestellter Betrachtungen für unwahrscheinlich. Er erklärt daher das Wesen der physikalischen Isomerie dadurch, dass chemisch und physikalisch völlig identische Moleküle nach verschiedenen Gesetzen, d. h. nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet

1) Die Bezeichnung rührt von Zincke her.

2) Bull. soc. min. franç. 1885, 8, 398; Ref. diese Zeitschr. 13, 659.

3) Zeitsch. phys. Chemie 1897, 24, 705; Ref. diese Zeitschr. 32, 86.

4) N. Jahrb. f. Min. etc. 1898, Beil.-Bd. 12, 400. Ref. diese Zeitschr. 33, 493.

5) Zeitschr. f. phys. Chemie 1899, 31, 354; Ref. diese Zeitschr. 35, 380.

6) K. Schaum, Die Arten der Isomerie. Habilitationsschrift Marburg 1897.

7) Inaug.-Diss. Marburg 1896; Ref. diese Zeitschr. 30, 634.

sind. Wie diese Anschauung thatsächlich mit der Theorie der Krystall-structur in Einklang zu bringen ist, hat Barlow<sup>1)</sup> gezeigt. Nach Barlow stellt sich die homogene Structur eines Krystalls im einfachsten Falle als eine regelmässige Anhäufung von Kugeln dar, mit bestimmten physikalischen Eigenschaften. In complicirteren Fällen sind verschiedene Arten von Kugeln vorhanden; ihre relativen Umfänge bedingen die specifische Art der homogenen Structur. Durch Wechsel der Bedingungen kann nun die Grösse der verschiedenen Kugeln verschiedentlich geändert werden. Tritt diese Aenderung so ein, dass eine bestimmte Anordnung sich nicht mehr im Gleichgewicht befindet, so muss nach Ueberschreiten des hierfür charakteristischen Punktes Uebergang in eine andere Gleichgewichtslage eintreten. Wie sich hieraus die Umwandlung polymorpher Formen erklärt, soll hier nicht näher auseinandergesetzt werden; Barlow selbst hat mehrere Fälle unterschieden.

Der Unterschied zwischen der Auffassung von Lehmann und der von Schaum besteht im Wesentlichen darin, dass Schaum mehr nur eine Definition der Erscheinung der Polymorphie giebt, während sich Lehmann auch über die Ursache dieser Erscheinung auslässt, und zwar ist der Unterschied zwischen zwei Formen bedingt durch chemische Verschiedenheit, ebenso wie der feste und flüssige Zustand als chemisch verschieden betrachtet werden. Auf die Analogie der Umwandlung mit der Schmelzung wurde schon wiederholt hingewiesen; dieselbe ist in der That eine vollständige und kann kurz dadurch charakterisirt werden, dass kein continuirlicher Uebergang zwischen fest und flüssig und ebenso nicht zwischen zwei festen Modificationen besteht. Man ist bis jetzt gewohnt, den festen und flüssigen Zustand als zwei verschiedene Phasen einer und derselben chemischen Verbindung zu betrachten. Ueber die Molekulargrösse in beiden Formen wird hierbei nichts ausgesagt, da es auch bis jetzt nicht möglich war, einwandfreie Molekulargewichtsbestimmungen in festem Zustande zu machen. Jedoch unterscheidet sich der Uebergang flüssig-fest vollkommen von einer chemischen Reaction, die ja bei jeder Temperatur verläuft, wie etwa die Polymerisirung oder die Umwandlung des gelben und rothen Phosphors ist<sup>2)</sup>, so dass wir genöthigt sind, den Uebergang fest-flüssig nicht als chemische Reaction im gewöhnlichen Sinne zu betrachten. Welches die hierbei thätigen Kräfte sind, ist unbekannt. Die vollständige Analogie einer polymorphen Umwandlung mit den Schmelzerscheinungen ergiebt, dass beim Uebergange zweier fester Modificationen dieselben Kräfte thätig sind, unter deren Einfluss der amorphe Zu-

1) Geometr. Untersuchungen über eine mechan. Ursache der Homogenität u. s. w. Diese Zeitschr. 1898, 29, 479.

2) Schenck (Ber. d. d. chem. Ges. 1902, 35, 351) hat den Reactionsverlauf bei der Umwandlung des rothen und gelben Phosphors untersucht und dadurch den Nachweis erbracht, dass beide im Verhältniss der Polymerie stehen.

stand in den krystallisirten übergeht. So lange wir die Vorgänge beim Uebergang fest-flüssig nicht kennen, können wir auch diejenigen bei einer polymorphen Umwandlung nicht näher bezeichnen. Das Einzige, was sich hieraus für die Beurtheilung der Polymorphie ergibt, ist, dass wir jede polymorphe Form als gleichberechtigt neben dem flüssigen Zustande betrachten müssen. Wir können hiernach folgende Definition aufstellen: Polymorphie ist die Eigenschaft einer chemischen Verbindung, in verschiedenen krystallisirten Phasen existiren zu können.

Dadurch sind die polymorphen Substanzen deutlich von den isomeren unterschieden. Doch ist der Nachweis, dass wir es mit zwei festen Phasen ein und derselben chemischen Substanz und nicht mit zwei Isomeren zu thun haben, nicht immer einfach zu erbringen. Die Umwandlung verläuft eben nicht immer so rasch, wie der Uebergang fest-flüssig, aus dem einleuchtenden Grunde, dass im festen Zustande die Beweglichkeit der kleinsten Theilchen gegen einander geringer ist als im flüssigen Zustande. Bei Substanzen, die sich rasch umwandeln, sowohl bei monotropen wie bei enantiotropen, ist allerdings der Nachweis eines discontinuirlichen Ueberganges leicht zu ermitteln. Doch giebt es bekanntlich auch eine Anzahl von Substanzen mit sehr träger Umwandlung. Wegscheider<sup>1)</sup> hat deshalb nach einem allgemeinen Kennzeichen der Polymorphie gesucht. Es sei hier nur erwähnt, dass mit den von Wegscheider aufgestellten Kennzeichen nur der sichere Nachweis von Isomerie gelingt, dass er dagegen ein positives Erkennungsmittel für Polymorphie nicht angiebt. Ein sicheres Kennzeichen für das Vorhandensein von Polymorphie giebt Bruni<sup>2)</sup>: Zwei Körper, die isomer sind, müssen immer im Gemenge Schmelzpunkte geben, die entweder zwischen denen der beiden Körper liegen oder unterhalb derselben. Bei polymorphen Körpern dagegen erhält man immer nur den Schmelzpunkt der einen oder der anderen Modification, nie einen intermediären. In der That ist hierdurch das Gebiet der Nachweisbarkeit der Polymorphie bedeutend erweitert; noch nicht mit inbegriffen sind jene Körper mit langsamer Umwandlung, die nicht unzersetzt schmelzen. Beispiele für solche Körper lernen wir im Folgenden kennen in einigen Alkalisalzen der Kieselfluorwasserstoffsäure. Für dieselben ist zwar eine Umwandlung beobachtet, die allerdings sehr langsam verläuft; doch ist nicht sicher gestellt, ob dieselbe enantiotrop oder monotrop verläuft.

Die folgende Abhandlung hat die Untersuchung einer Anzahl neuer polymorpher Substanzen zum Gegenstande. Es seien hier zum Voraus die angewandten Methoden beschrieben. Zur Beobachtung nach der Methode von Lehmann dienten dünne Krystallschichten, erhalten aus dem Schmelzfluss oder, so weit möglich, Spaltblättchen von Krystallen; der Nachweis der Poly-

1) Sitz.-Ber. Wiener Akademie 1904, **110** (II), 907.

2) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 1902 (5) **11**, I, 386.

morphie geschah dadurch, dass die Aenderung der Doppelbrechung beim Erwärmen und Abkühlen beobachtet wurde. Bei enantiotropen Körpern wurde der Umwandlungspunkt ermittelt nach der optischen Methode. Das Mikroskop war dabei horizontal gestellt; die Erwärmung erfolgte in einem Metallkasten, der mit Asbest umwickelt war; derselbe hatte, einander gegenüberliegend, zwei kleine Fenster; zwischen diese wurde das zur Beobachtung bestimmte Präparat gebracht (durch eine kleine Oeffnung auf der Oberseite des Kastens, die nachher mit Asbest verschlossen wurde). Die Verbindungslinie zwischen beiden Oeffnungen wurde in entsprechender Weise vor das Objectiv zwischen die beiden Nicols gestellt. Die Temperatur wurde durch zwei Thermometer gemessen, die durch kleine Oeffnungen von oben schief in den Kasten möglichst in die Nähe des Präparates gebracht wurden. Die Erwärmung geschah langsam durch zwei Flammen, rechts und links; es liess sich so leicht erreichen, dass beide Thermometer gleiche Temperatur zeigten. Diese Methode, den Umwandlungspunkt zu bestimmen, liefert, besonders bei rasch verlaufender Umwandlung, für gewöhnliche Zwecke genaue und zuverlässige Resultate.

Eine eingehende krystallographische Untersuchung der verschiedenen Modificationen wurde vorgenommen, soweit dieselben in messbaren Krystallen zu erhalten waren.

Die Untersuchung der im Folgenden beschriebenen polymorphen Substanzen wurde zugleich dahin ausgedehnt, dass mit Hülfe der gefundenen Resultate und mit Hülfe von Mischungsversuchen die isomorphen Beziehungen zu verwandten Substanzen, soweit als möglich, ermittelt wurden. Es ist das besonders die Gruppe der Halogenide und der Nitrats der einwerthigen Metalle. Deswegen seien auch hier gleich die Methoden erörtert, die sich zum Nachweis der isomorphen Mischbarkeit chemischer Verbindungen verwenden lassen. Es sind hauptsächlich zwei Methoden, welche den Nachweis derselben mit grosser Sicherheit gestatten. Die erste Methode gründet sich auf die Bestimmung des spec. Gewichtes von Krystallen, die sich aus gemischten Lösungen abscheiden, das ja mit der Zusammensetzung der Krystalle wechselt. Die Verwendbarkeit dieses Verfahrens ist besonders von Retgers<sup>1)</sup> betont und von ihm und Anderen auch oft bewiesen worden. Das Verfahren erwies sich auch im Folgenden als sehr brauchbar, da die spec. Gewichte der Krystalle alle nach der Schwebemethode, also mit grosser Genauigkeit, ermittelt werden konnten. Allgemein wurde hierbei eine grössere Anzahl von Krystallen in die Schwebeflüssigkeit gebracht und immer das spec. Gewicht des schwersten Krystalles ermittelt, da es nur so möglich ist, das spec. Gewicht des reinsten, d. h. desjenigen Krystalles, der frei von mechanischen Beimengungen, besonders Mutterlaugen-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 8, 497. Ref. diese Zeitschr. 19, 625.

einschlüssen ist, zu bestimmen. Der Grad der Reinheit einer Krystallisation überhaupt lässt sich hiernach beurtheilen aus der Grösse der Zahl der gleichzeitig schwebenden schwersten Krystalsplitter. Die zweite Methode, die allerdings hier keine Anwendung gefunden hat, aber wegen einiger älterer, nachher zu erwähnender Versuche für die Gruppe der Halogenide in Betracht kommt, folgt aus den Gesetzen, die besonders nach den Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom<sup>1)</sup> für die Löslichkeit von Mischkrystallen gelten. Hiernach entsprechen jedem Mischungsverhältnisse der Mischkrystalle bestimmte Werthe für die Concentration der beiden Componenten in der Lösung. Isomorphe Körper geben, je nach der procentischen Zusammensetzung des Bodenkörpers, verschieden zusammengesetzte Lösungen. Lösungen von bestimmter Zusammensetzung treten nur dann ein, wenn zwei Arten von Mischkrystallen mit festem Mischungsverhältnisse sich gleichzeitig abscheiden. Die Löslichkeitscurve für Mischkrystalle wurde bereits an mehreren Salzpaaren ermittelt. Nicht isomorphe Körper dagegen liefern immer eine Lösung von ganz bestimmter Zusammensetzung. In der Bestimmung des spec. Gewichtes von mehreren solchen Lösungen hat man ein Mittel, die Constanz oder Inconstanz der Zusammensetzung nachzuweisen und damit Nichtisomorphie, bez. Isomorphie zu bestimmen. In dieser Beziehung liegen nur wenige Untersuchungen vor. Für die vorliegende Gruppe der Alkalihalogenide kämen nur wenige Versuche von Rüdorff (Löslichkeit von Salzgemischen, Pogg. Ann. 1873, 148, 456) in Betracht, der die Löslichkeit der Salzpaare  $KJ-KCl$ ,  $KCl-NH_4Cl$ ,  $KCl-NaCl$ ,  $NaCl-NH_4Cl$  untersucht hat. Geringen Werth für den Nachweis der Isomorphie hat die ausschliesslich chemische Untersuchung von Krystallen, die sich aus gemischten Lösungen abscheiden. Dieselbe ist nur brauchbar, wenn die Mischbarkeit innerhalb weiter Grenzen möglich ist; dagegen versagt sie gerade bei geringer Mischbarkeit und kann da leicht, wie sich später ergeben wird, zu falschen Resultaten führen. Es schliessen nämlich Krystalle aus gemischten Lösungen fast immer geringe Spuren von Mutterlauge, die auch im Mikroskop nicht zu beobachten sind, ein. Die Analyse solcher Krystalle kann natürlich zur Beurtheilung der Frage der Isomorphie nicht verwendet werden. Es lassen sich eben nur durch Trennung mit einer Schwebeflüssigkeit die reinsten Theilchen von den mehr oder minder verunreinigten sondern; sichere Resultate liefert also nur die oben beschriebene Untersuchung einer grösseren Anzahl, die allein es gestattet, das spec. Gewicht des reinsten Krystalles und damit die Abweichung von der reinen Substanz zu ermitteln.

Zum Schlusse ist noch folgender Punkt zu erwähnen. Durch Ausdehnung der Gesetze, die für die Lösung zweier flüssiger Stoffe gelten, auf

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, 8, 504. Ref. diese Zeitschr. 22, 602.

die sog. festen Lösungen, ist man dazu gekommen, Mischbarkeit aller Körper auch in festem Zustande anzunehmen. Nach dieser Auffassung wäre es nicht möglich, nach den beschriebenen Methoden eine isomorphe Mischung mit Sicherheit als solche zu bestimmen. Theoretisch ist dadurch allerdings die Grenze zwischen isomorpher und nicht isomorpher Mischung verwischt; praktisch wird jedoch die letztere immer eine sehr beschränkte sein (vielleicht ist der Eisensalmiak ein Fall einer solchen festen Lösung; es wäre dies bis jetzt auch der einzige Fall, in dem eine weitgehende Mischbarkeit beobachtet ist), so dass die gelöste Substanz selbst hinter unvermeidlichen, kleinsten mechanischen Beimengungen zurücksteht und so das spec. Gewicht des Krystalles nicht in messbarer Weise beeinflusst. Bei isomorphen Substanzen, bei denen wirklich die eine die andere beim Krystallaufbau vertreten kann, ist jedoch die Vertretung immer in einer Weise vorhanden, dass sie auch das spec. Gewicht des entstehenden Krystalles in messbarer Weise beeinflusst.

### Experimenteller Theil.

#### Halogenide einwerthiger Metalle.

Die Halogenide der einwerthigen Metalle krystallisiren fast durchweg kubisch. Die Frage nach ihren Isomorphieverhältnissen wurde im Laufe der Zeit verschieden beantwortet. Von manchen Autoren wurden sie als einzige isomorphe Gruppe zusammengefasst. Die specielleren krystallographischen Methoden, besonders die Methode der Aetzfiguren, die die Ermittlung der speciellen Symmetrieklasse gestatteten, und die Prüfung auf die Bildung von isomorphen Mischkrystallen mit Eigenschaften, die sich aus den Eigenschaften der Endglieder und der procentischen Zusammensetzung berechnen, liessen eine Eintheilung in mehrere isomorphe Gruppen als nothwendig erscheinen. Diese Eintheilung ist bis jetzt nur sehr unvollkommen, zum Theil auch mit verschiedener Abgrenzung geschehen.

Im Folgenden wurden einige weitere Fälle von Polymorphie aus der Gruppe der Halogenide der einwerthigen Metalle beobachtet. In Verbindung hiermit schien es angebracht, eine Systematisirung der ganzen Gruppe auf Grund des bisher beobachteten Thatsachenmaterials und einiger neuer Beobachtungen vorzunehmen.

Die Halogenide der Alkalien haben gemeinsam eine höchst vollkommene Spaltbarkeit nach (100). Bei  $NH_4Cl$  und  $NH_4Br$  ist dieselbe bis jetzt noch nicht nachgewiesen. An grossen Salmiakkrystallen aus  $FeCl_3$ -haltiger Lösung konnte ich deutlich Spaltbarkeit, wenn auch eine unvollkommene, nach den drei Paaren von Würfelflächen nachweisen.

Untersuchungen über die Symmetrieverhältnisse des  $NaCl$  auf Grund von Aetzfiguren rühren von verschiedenen Autoren her. Leydoldt<sup>1)</sup> be-

1) Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1855, 15, 59.



obachtete auf den Würfelflächen Aetzfiguren, welche einem Pyramidenwürfel entsprechen. Exner<sup>1)</sup> und nach ihm Sohncke<sup>2)</sup> erhielten beim raschen Einwirken des Lösungsmittels »unbestimmt rundliche Vertiefungen, deren Rand von einem Quadrat mit stark abgerundeten Ecken gebildet wird«. Beim langsameren Einwirken des Lösungsmittels erhielt Sohncke deutliche Pyramidenwürfel. Er stellte Messungen an denselben an, um ihr krystallographisches Zeichen zu finden, und kommt zu dem Resultate, dass die Aetzfiguren wahrscheinlich nicht von einem bestimmten Pyramidenwürfel gebildet werden, sondern je nach der Einwirkung des Lösungsmittels von verschiedenen. Aehnliche Resultate erhielt Brauns<sup>3)</sup>. Nach ihm kann in der Neigung der Aetzflächen gegen die Hexaëderfläche grosse Verschiedenheit herrschen, doch kommen Abweichungen von der symmetrischen Lage niemals vor. An einem Spaltungsstücke beobachtete er nur einmal Aetzfiguren, welche in ihrer Lage einem Ikositetraëder entsprachen. Aetzfiguren von einer Zwischenlage erhielt Brauns nie. Aetzfiguren von scheinbarer Unsymmetrie bilden sich nach ihm auf gerundeten Flächen, wie sie sich beim langen Anätzen der Kanten bilden, und längs feiner, den Krystall durchziehender Spaltungsrisse. Unsymmetrische Aetzfiguren, welche auf eine niedrigere Symmetrieklasse hindeuten sollten, will Gill<sup>4)</sup> beobachtet haben. Doch ist auch hier vielleicht die Unsymmetrie nur eine scheinbare wie bei den Aetzfiguren von Brauns und in derselben Weise zu deuten, oder es sind vielleicht sogen. anomale Aetzfiguren, wie sie schon mehrfach<sup>5)</sup> beobachtet wurden. Sie können also vorläufig angesichts der zahlreichen Beobachtungen anderer Autoren nicht als Beweis betrachtet werden gegen die Annahme der holoëdrischen Klasse, wie sie sich aus den Resultaten von Brauns ergibt. Mit Rücksicht auf das unten folgende Chlorkalium sei hier daran erinnert, dass die Schlagfigur ein vierstrahliger Stern in der Richtung der Diagonalen der Würfelfläche ist und dem Dodekaëder entspricht. Was das Verhalten gegenüber Pressung betrifft, so ist zu erwähnen, dass bei einem Drucke senkrecht zu (100) die kleinste Elasticitätsaxe senkrecht zur Druckrichtung wird<sup>6)</sup>.

Die Aetzfiguren des Chlorkaliums wurden von Brauns<sup>7)</sup> und Linck<sup>8)</sup>

1) Ueber Lösungsfiguren an Krystallflächen. Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1874, 15, II.; Pogg. Ann. 1874, 158, 53.

2) Ueber Aetzfiguren an Steinsalzwürfeln u. s. w. N. Jahrb. f. Min. etc. 1875, 938.

3) Ueber Aetzfiguren an Steinsalz und Sylvin. Jahrb. f. Miner. 1889, 1, 413; Ref. diese Zeitschr. 19, 305.

4) Groth, Physikalische Krystallographie 3. Aufl., S. 507.

5) Baumhauer, Ueber sogenannte anomale Aetzfiguren u. s. w. Diese Zeitschr. 1899, 30, 97.

6) Pockels, Wiedem. Ann. 1890, 39, 440 ff.; Ref. diese Zeitschr. 21, 134.

7) Aetzfiguren am Sylvin. N. Jahrb. f. Min. etc. 1886, 1, 224; Ref. diese Zeitschr. 18, 346 und an der oben citirten Stelle.

8) Tscherm. min. Mitth. 1894, 12, 82—89; Ref. diese Zeitschr. 22, 164.

untersucht, von beiden mit ähnlichen Resultaten. Auf den Würfelflächen entstehen am häufigsten Pyramidenwürfel, auch hier mit wechselnder Neigung der Aetzflächen gegen die Hexaëderfläche. Dazu kommt aber noch, dass Brauns durch Aenderung des Lösungsmittels auch Aetzfiguren von gedrehter Stellung erhielt, welche einem Pentagonikositetetraëder entsprechen. Der Drehungswinkel kann verschieden sein. Die Schlagfigur ist wie beim  $\text{NaCl}$  ein vierstrahliger Stern, allein die Winkel, unter denen sich die Strahlen schneiden, sind verschieden<sup>1)</sup>. Auch sind dieselben nicht mehr normal gegen die Würfelfläche, sondern geneigt. Bei der Pressung senkrecht zur Würfelfläche wird, im Gegensatze zum Steinsalz, die kleine Elasticitätsaxe parallel zur Druckrichtung<sup>2)</sup>, woraus Beckenkamp<sup>3)</sup> einen Unterschied im inneren Bau folgert.

$\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Br}$  stehen einander jedenfalls sehr nahe, wie sich schon aus ihrer eigenthümlichen Ausbildung und Verzerrung ergibt. Tschermak<sup>4)</sup> beobachtete an  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Krystallen mit vorherrschendem Ikositetraëder {211} schmale Abstumpfungen der drei zusammenlaufenden Ikositetraëderkanten, welche einem Pentagonikositetetraëder entsprechen. Ausserdem waren die Ikositetraëderflächen unsymmetrisch gerieft. Aetzfiguren auf den genannten Flächen erschienen als vierseitige Vertiefungen, aus deren Lage und Ausbildung die Asymmetrie des Ikositetraëders folgt, woraus sich nach Tschermak die plagiëdrische Hemiëdrie ergibt.

Die Aetzfiguren des Bromkaliums entsprechen genau denen des Chlorkaliums<sup>5)</sup>.

Von den Jodiden liegen Beobachtungen über Aetzfiguren nur noch beim  $\text{KJ}$  vor und hier auch nur von Krystallen, welche  $\text{KBr}$  isomorph beige-mengt enthielten. An solchen Krystallen beobachtete Brauns<sup>5)</sup> Aetzfiguren, ähnlich denen des Chlorkaliums.

Chlorsilber und auch Bromsilber erhält man bekanntlich aus ammoniakalischer Lösung in schönen Oktaëdern. Dieselben sind ausserordentlich dehnbar und zeigen im Gegensatze zu den entsprechenden Salzen der Alkalien keine Spaltbarkeit. Auch aus dem Schmelzflusse entstehen nach Lehmann<sup>6)</sup> oktaëdrische Formen.

Silberjodid ist bei gewöhnlicher Temperatur hexagonal und wird bei höherer Temperatur kubisch. Die Spaltbarkeit dieser regulären Form ist nicht bekannt. Hexagonales  $\text{AgJ}$  ist in der Natur als Jodyrit bekannt.

1) Brauns, l. c.

2) Pockels, Ueber die durch einseitigen Druck u. s. w. Wiedem. Ann. Phys. 1890, 39, 440.

3) Ueber die Structur von Steinsalz u. s. w. Diese Zeitschr. 1904, 34, 605.

4) Tscherm. min. u. petr. Mitth. 1882, 4, 524; Ref. diese Zeitschr. 7, 599.

5) Brauns, l. c.

6) Diese Zeitschr. 1877, 1, 453.

Kubisches  $AgJ$  kommt nach der Auffassung mancher Autoren ebenfalls in der Natur vor und zwar in zwei verschiedenen Modificationen, im Miersit mit Kupferjodür zusammen, im Jodobromit im Gemenge mit Chlor- und Bromsilber. Der Miersit wird als regulär-tetraëdrisch von Spencer<sup>1)</sup> beschrieben mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder. Er enthält immer Kupfer. Jodobromit<sup>2)</sup> wurde beschrieben von Lasaulx. Er krystallisirt in Oktaëdern oder Cubooktaëdern mit Andeutungen einer oktaëdrischen Spaltbarkeit; er ist sehr geschmeidig und mit dem Messer zu schneiden. Auf Grund einer quantitativen Untersuchung wird ihm die Formel  $2Ag(Cl, Br) + AgJ$  zugeschrieben. Spencer<sup>3)</sup> fasst ihn als isomorphe Mischung der drei Silberhalogenide auf.

Thalliumchlorür, -bromür und -jodür wurden krystallographisch bis jetzt nicht untersucht.

Kupferchlorür hat bereits Mitscherlich in Tetraëdern beobachtet. Kupferbromür ist nicht untersucht. Kupferjodür hat Meusel<sup>4)</sup> in kleinen regulären Tetraëdern, zum Theil mit Combinationsflächen, durch Einwirken von Jodwasserstoffsäure auf Kupferglanz erhalten. Eingehender beschrieben wurden natürlich vorkommende Krystalle von  $CuJ$ , von Marsh entdeckt und nach ihm Marshit benannt. Von Marsh für tetragonal-hemiëdrisch gehalten, wurden sie von Miers und besonders von Spencer<sup>5)</sup> als kubisch erkannt; Combination von  $\{100\}$  mit den beiden Tetraëdern. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Rhombendodekaëder.

Versuche über isomorphe Mischungen zwischen einzelnen der genannten Salze liegen mehrfach vor.

Mischkrystalle von  $NaCl$  und  $KCl$  will Ben Saude<sup>6)</sup> beobachtet haben gelegentlich einer Untersuchung über die Doppelbrechung bei Steinsalz und Sylvin durch Krystallisation von Lösungen, welche beide Salze enthielten. Er hat an den erhaltenen Krystallen sogar eine unsymmetrische Streifung beobachtet, die auf plagiëdrische Hemiëdrie hindeuten würde. Doch liegt ein Beweis dafür, dass man es hier mit wirklichen Mischkrystallen zu thun habe, nicht vor. Die anomale Doppelbrechung rührt ja nicht bloss von isomorphen Beimengungen her, sondern auch von Verunreinigungen; sie kann auch eine Folge des raschen Krystallwachsthums sein, Erscheinungen, die nach Brauns<sup>7)</sup> alle die Ursache optischer Anomalien sein können. Aus demselben Grunde ist es wahrscheinlich, dass auch Brauns keine wirklichen Mischkrystalle von  $NaBr$  und  $KCl$  vor sich hatte, als er an Krystallen aus gemischten Lösungen optische Anomalien beobachtete, zumal da quan-

1) Diese Zeitschr. 1902, 35, 455.

2) Ebenda 1877, 1, 507.

3) Ebenda 1902, 35, 452.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 1870, S. 423.

5) Diese Zeitschr. 1902, 35, 452.

6) Bull. de la soc. min. de France 1883, 6, 260; Ref. diese Zeitschr. 9, 570.

7) Die optischen Anomalien der Krystalle. Leipzig 1894. Ref. diese Zeitschr. 22, 477.

titativ die Krystalle nicht untersucht wurden. Quantitative Versuche und nur zum Zweck des Nachweises der Mischbarkeit hat Krickmeyer<sup>1)</sup> angestellt. Bei den verschiedensten Bedingungen erhielt er aus Lösungen, welche  $NaCl$  und  $KCl$  einerseits,  $NaBr$  und  $KBr$  andererseits enthielten, immer nur die einzelnen Komponenten getrennt. Die Reinheit beweist er durch die Identificirung des spec. Gewichts und durch mikrochemische Analyse. Dasselbe Resultat ergab  $NaCl$  mit  $NH_4Cl$ ; ebensowenig mischen sich nach Krickmeyer  $NaCl$  und  $LiCl$ , dann  $KCl$  und  $LiCl$ .

Ausführlichere Untersuchungen liegen vor über die Mischbarkeit der Halogenide von Kalium und Ammonium. Krickmeyer<sup>1)</sup> erhielt Mischkrystalle mit 3,02%  $NH_4Cl$  und 96,98%  $KCl$  einerseits und andererseits solche mit 3,24%  $KCl$  und 96,76%  $NH_4Cl$ . Das berechnete spec. Gewicht stimmte mit dem beobachteten Werthe. Es weist jedoch die Mischungsreihe eine grosse Lücke auf. Früher erwähnt bereits Knop<sup>2)</sup> Mischkrystalle von  $KCl$  und  $NH_4Cl$ . Aehnlich wie Krickmeyer fand auch Fock<sup>3)</sup> die Mischbarkeit der beiden Salze ebenfalls nur innerhalb bestimmter Grenzen. Er fand einerseits 18%  $NH_4Cl$  und 82%  $KCl$ , andererseits 3%  $KCl$  und 97%  $NH_4Cl$ .

$KBr$  und  $NH_4Br$  bilden nach Fock<sup>4)</sup> Mischkrystalle und zwar ebenfalls nur innerhalb bestimmter Grenzen. Die eine Reihe geht bis zu 40%  $NH_4Br$  und 60%  $KBr$ , die andere bis 1,5%  $KBr$  und 98,5%  $NH_4Br$ .

$KCl$  und  $KBr$  krystallisiren nach Fock<sup>4)</sup> fast in allen Verhältnissen zusammen.

$KBr$  und  $KJ$  gaben keine genügenden Resultate. Doch erhielt Fock<sup>4)</sup> einmal Mischkrystalle, welche 36,7%  $KBr$  enthielten. Dagegen will Brauns<sup>5)</sup> Mischkrystalle von  $KBr$  und  $KJ$  erhalten haben, mit Aetzfiguren, welche denen des reinen  $KBr$  genau entsprechen. Doch sind diese nicht chemisch untersucht worden.

Was die übrigen einwertigen Metalle, besonders das Silber, betrifft, so wurden hier bisher nur Mischkrystalle aus dem Schmelzflusse dargestellt. So hat Lehmann<sup>6)</sup> solche erhalten von  $AgBr$  und  $AgCl$ ; ebenso von  $AgBr$  und  $AgJ$ , nicht aber von  $AgCl$  und  $AgJ$ . Dass der Jodobromit als isomorphe Mischung von Spencer aufgefasst wird, ist schon oben erwähnt worden.

Ueber Mischungen zwischen den Halogeniden der Alkalien und denen

1) Beiträge zum Isomorphismus der Alkalisalze. Zeitschr. f. phys. Chem. 1896, 21, 53; Ref. diese Zeitschr. 80, 636.

2) Molekularconstitution und Wachsthum der Krystalle, 1867, S. 73.

3) Diese Zeitschr. 1897, 28, 337 ff.

4) l. c.

5) N. Jahrb. f. Min. etc. 1886, 1, 224.

6) Diese Zeitschr. 1877, 1, 492; 1885, 10, 324.

des Silbers konnte ich keine Angaben finden. Retgers<sup>1)</sup> erwähnt, dass Mischkrystalle von  $\text{NaCl}$  und  $\text{AgCl}$  beobachtet wurden. Nach Lehmann<sup>2)</sup> tritt Fortwachsen von  $\text{KCl}$  auf  $\text{AgCl}$ , ebenso von  $\text{NaCl}$  auf  $\text{AgCl}$  auf. Doch scheint es sich hier nicht um ein isomorphes Fortwachsen zu handeln.

Ueber Mischungen mit Thalliumhalogeniden existiren keine Versuche. Ebenso ist von den entsprechenden Kupfersalzen nur das Kupferjodür mit  $\text{AgJ}$  zusammen im Miersit bekannt, von Spencer allerdings als isomorphe Beimischung aufgefasst.

#### Polymorphieverhältnisse.

Dass in der Reihe der Alkalihalogenide und zwar speciell bei den Ammoniumsalzen Dimorphie vorliege, wurde zuerst von Lehmann<sup>3)</sup> vermuthet. Die erste Andeutung hierüber bietet eine von Stas<sup>4)</sup> gemachte Beobachtung. Stas sublimirte Salmiak unter bestimmten Vorsichtsmassregeln. Das erhaltene Sublimationsproduct wurde beim Zerkleinern trüb und undurchsichtig. Das ursprüngliche Sublimationsproduct hatte nach Stas ein anderes spec. Gewicht. Dabei war die Zusammensetzung die des Salmiaks. Veranlassung, Dimorphie bei den Ammoniumsalzen zu vermuthen, war für Lehmann die verschiedene Ausbildung beim Chlor- und Bromammonium einerseits und beim Jodammonium andererseits. Die beiden ersteren erhält man aus heissen Lösungen in zierlichen Skeletten, das Jodammonium dagegen in scharfkantigen Würfeln; beide sind regulär. Dieser verschiedene Krystallhabitus kann nach Lehmann nicht der blossen Substitution des Broms oder Chlors durch Jod zugeschrieben werden. Lehmann berichtet über seine Versuche folgendermassen: »Um über diesen eigenthümlichen Umstand Klarheit zu erlangen, untersuchte ich die Krystallisation von Lösungen, welche zwei oder alle drei Stoffe zugleich enthielten. Läge nämlich nur Verschiedenheit des Krystallhabitus vor, so müssten durch Bildung von Mischkrystallen allmähliche Uebergänge zu erhalten sein; beruht dagegen die Erscheinung auf Verschiedenheit der Molekularconstitution, so müssen sich die Gegensätze erhalten. Das Resultat war, dass hier ein sehr eigenthümlicher Fall von Dimorphie vorliegt, insofern anzunehmen ist, dass alle drei Körper in je zwei Modificationen krystallisiren, und zwar beide regulär, beide in Würfeln, nur insofern unterschieden, als die der niedrigeren Temperatur entsprechende Modification in salmiakähnlichen Skeletten, die der höheren entsprechende in scharfkantigen vollkommenen Krystallen auftritt.« »Am schönsten lässt sich diese Erscheinung beobachten bei Lösungen, welche

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, 15, 539; Ref. diese Zeitschr. 26, 636.

2) Diese Zeitschr. 1877, 1, 492.

3) Diese Zeitschr. 1885, 10, 324.

4) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse. Deutsch von Aronstein, Leipzig 1867, S. 49.

alle drei Substanzen zugleich enthalten. Ist die Lösung noch heiss, so scheiden sich zunächst Würfel aus, welche bei einigermaßen raschem Wachsthum in Gestalt einer vierblättrigen Blume verzerrt erscheinen. Bald erscheinen nun bei fortschreitender Abkühlung neben diesen feingegliederte salmiakähnliche Skelette, welche... sobald sie einen Krystall erster Art wirklich erreichen, sofort in denselben hineinwachsen und ihn aufzehren.\*

Im Gegensatze zu Lehmann hält Retgers<sup>1)</sup> die Dimorphie der Ammoniumhalogenide nicht für bewiesen. Stas's Beobachtungen entsprechen zwar ganz den Vorgängen, die bei polymorphen Umwandlungen zu beobachten sind, doch erklärt Stas selbst die Erscheinung nicht durch Dimorphie. Nachdem mancherlei Krystallisationsversuche zur Entscheidung der Frage, ob der Salmiak dimorph wäre, ohne Resultat verliefen, wurde der Versuch von Stas in ähnlicher Weise wiederholt. In ein 2,8 cm weites Glasrohr von 70 cm Länge, das am einen Ende verschlossen war, wurde eine ca. 45 cm lange Schicht Salmiak gebracht, der durch Sublimiren vollständig getrocknet und gereinigt war. Die Schicht war nach dem offenen Ende zu mit Glaswolle abgeschlossen, da die Beobachtung ergeben hatte, dass beim Sublimiren im Vacuum feste Salmiaktheilchen mitgerissen wurden. Das vordere offene Ende wurde, in eine enge Röhre ausgezogen, mit der Saugpumpe in Verbindung gesetzt. Der leere Theil der Röhre wurde dann unter fortwährendem Saugen circa zwei Stunden lang schwach erhitzt, um alle Salmiakkeime daraus zu vertreiben. Als sodann bei einem Drucke von 45 mm die Salmiakschicht langsam erwärmt wurde, sublimirte  $NH_4Cl$  in den leeren Raum und setzte sich in winzigen lebhaft glänzenden Kryställchen, die allmählich zu einem dicken Ringe sich vermehrten, an den Glaswänden ab. Die Kryställchen erwiesen sich im parallelen polarisirten Lichte als einfachbrechend. Doch war eine genauere Beobachtung über Krystallform und Ausbildung nicht möglich. Bei Unterbrechung des Versuches begann plötzlich der Ring vom kälteren Ende aus sich zu trüben und undurchsichtig zu werden. Die Grenze zwischen der trüben und der sehr lebhaft glänzenden ursprünglichen Partie schritt langsam auf Kosten der letzteren weiter und war dabei scharf zu verfolgen, genau wie bei der Umwandlung eines charakteristisch dimorphen Körpers. Dabei entstanden zahlreiche Risse in der ganzen Masse. Der Vorgang war mit einer bedeutenden Volumenänderung verbunden, was sich durch ein lebhaftes Knistern äusserte, ähnlich wie wenn ein ziemlich starkwandiges Glasrohr zerspringt. Leider war es nicht möglich, die Kryställchen längere Zeit zu erhalten. Meist traten die eben beschriebenen umwandlungsartigen Erscheinungen schon während des Versuches ein. Immer aber trat die Um-

1) Arzruni, Die Beziehung zwischen Krystallform u. s. w.; in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie 1898, 1 (3), 324, 3. Aufl.

wandlung während des Abkühlens ein. Es war deswegen eine physikalische und krystallographische Untersuchung des ersten Sublimationsproductes nicht möglich. Doch besteht zwischen den typischen Umwandlungserscheinungen und den bei diesen Versuchen beobachteten Erscheinungen, wie schon erwähnt, eine vollkommene Aehnlichkeit. Es ist daher der Schluss sehr wahrscheinlich gemacht, dass wir es hier mit einer polymorphen Umwandlung zu thun haben und dass das Chlorammonium in zwei kubischen Modificationen existirt. Mischungsversuche mit  $KCl$ , die im Folgenden beschrieben sind, und die Analogie, die dieselben mit Mischungen anderer  $K$ - und  $NH_4$ -Salze zeigen, werden hierüber noch weitere Anhaltspunkte geben.

Jodsilber: Lange bekannt ist, dass das Jodsilber in zwei dimorphen Formen auftritt, einer hexagonalen und einer kubischen. Während nach Lehmann<sup>1)</sup> diese Form dem regulären  $AgCl$  entspricht, soll sie nach Spencer<sup>2)</sup> mit dem tetraëdrischen Kupferjodür isomorph sein. Eine zweite kubische Modification soll nun nach Spencer noch existiren im Jodobromit in isomorphen Mischungen mit dem Chlor- und Bromsilber. Doch ist die Existenz aller dieser drei Modificationen nicht sicher gestellt. Spencer sagt, dass sie nur in isomorphen Mischungen, beeinflusst von dem Masseneffect der anderen Substanzen, oder in bestimmten Molekularverbindungen existiren. In der That dürfte das erstere der Fall sein beim Jodobromit, der in Folge dessen auch die einzige kubische Modification des Jodsilbers, nämlich diejenige, die rein nur über  $446^\circ$  existirt, enthält. Eine Molekularverbindung von  $AgJ$  mit  $CuJ$  mit constanter Zusammensetzung dagegen und nicht eine isomorphe Mischung haben wir mit ziemlicher Sicherheit vor uns im Miersit. Dafür spricht das Analysenresultat und einige Versuche von Spencer. Die neuerdings veröffentlichte Analyse von Prior<sup>3)</sup> hat fast genau  $4 Ag$  auf  $1 Cu$  ergeben, also die Zusammensetzung  $4 AgJ.CuJ$ . Auf dieses gleiche Resultat deuten aber auch die Schmelzversuche, die Spencer mit  $AgJ$  und  $CuJ$  in verschiedenen Verhältnissen ausführte. Er fand, dass gerade bei Anwendung von  $4 AgJ$  auf  $1 CuJ$  die ganze Menge einheitlich isotrop erstarrt, während sonst immer doppeltbrechende Krystalle neben einfachbrechenden entstehen. Eine directe Beobachtung zweier kubischer Modificationen des Jodsilbers ist thatsächlich nicht zu machen. Beim Erwärmen ist nur die eine Umwandlung bei  $446^\circ$  zu finden. Also ist die Annahme einer zweiten, mit  $CuJ$  isomorphen, regulären Form nicht nur nicht bewiesen, sondern sogar höchst unwahrscheinlich gemacht. Wir kennen mit Sicherheit nur die hexagonale Form und eine kubische, die als mit  $AgCl$  und  $AgBr$  isomorph zu betrachten ist.

1) Diese Zeitschr. 1877, 1, 492.

2) Ebenda 1902, 35, 452.

3) Mineral. Magaz. 1903, 13, 186. Chem. Centr.-Bl. 1903, 1, 733.

Thalliumjodür<sup>1)</sup>. Thalliumjodür krystallisirt nach den Angaben der Literatur aus heisser concentrirter Kalilauge in rothen Kryställchen, die sich allmählich gelb färben. Gelbes gefälltes *TlJ* färbt sich in der Hitze roth. Eine Erklärung für dieses Verhalten geben die folgenden Versuche. Thalliumjodür wurde in der Eingangs beschriebenen Weise unter dem Polarisationsmikroskop geschmolzen und die beim Abkühlen auftretenden Erscheinungen beobachtet. Die Schmelze erstarrt zunächst zu einer tiefrothen Masse. Dieselbe ist deutlich krystallisirt, einfachbrechend, also regulär. Beim weiteren Abkühlen treten plötzlich lebhaftere Interferenzfarben auf. Auf Kosten der kubischen Modification wuchs diese doppeltbrechende langsam mit einer scharfen Grenze weiter und zehrte sie schliesslich vollständig auf. Mit dem Auge war zugleich der Umschlag von roth in blassgelb zu beobachten. Beim Erwärmen trat der umgekehrte Vorgang ein. Noch deutlicher lässt sich die Umwandlung mit blossen Auge verfolgen an einem Blättchen, wie man sie aus Kalilauge erhält. Man kann hier bequem durch Regelung der Wärmezufuhr in einem und demselben Krystalle roth und gelb neben einander in einer scharfen Grenze zusammenstossend beobachten. Thalliumjodür existirt also in zwei Modificationen, einer rothen, kubischen und einer gelbgrünen, doppeltbrechenden. Beide Modificationen stehen im Verhältnisse der Enantiotropie zu einander.

Messbare Krystalle der doppeltbrechenden Modification wurden nicht erhalten. Aus heisser concentrirter Kalilauge schieden sich beim langsamen Abkühlen biegsame, dünne gelbgrüne Blättchen ab. Sie besaßen rhombischen Umriss mit einem Winkel von ca.  $85^{\circ}$  (mikroskopische Messung); sie sind häufig in der Richtung der längeren Diagonalen zu Skelettreihen verwachsen. Auf den Kanten sassen anscheinend schmale Pyramidenflächen auf, während die vorherrschende Fläche als Basis aufgefasst werden kann. Die Auslöschung geht parallel den Diagonalen des Rhombus. Optische Axen waren nicht zu beobachten. Doch sind nach der Ausbildungsweise die Krystalle sicher zweiaxig; mit grosser Wahrscheinlichkeit sind sie rhombisch und stellen dann eine Combination der vorherrschenden Basis mit einer untergeordneten Pyramide dar.

Die Umwandlung verläuft beim Thalliumjodür sehr langsam, weshalb nach der oben beschriebenen Methode eine genaue Ermittlung des Umwandlungspunktes nicht möglich war. Dieselbe geschah deshalb nur sehr angenähert durch Beobachtung der Farbenänderung im constanten Luftbade. Die Umwandlung erfolgt hiernach bei ca.  $150^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Nach Abschluss dieser Untersuchung hat van Eyk Ref. Zeitschr. f. phys. Chem. 1902. 41. 750 Beobachtungen über die Aenderung, die *TlJ* beim Erwärmen erleidet, publicirt; er giebt an, dass die gelbe Form bei  $169^{\circ}$  in die rothe übergeht und vermuthet, dass die letztere regulär ist.



Beim Thalliumchlorür war Polymorphie nicht nachzuweisen. Aus warmer concentrirter Kalilauge oder aus Natriumsulfatlösung vom spec. Gewicht 1,03 ca. erhielt ich es in kleinen, einfachbrechenden Würfeln von schwach gelber Farbe. Die Krystalle sind etwas geschmeidig und liessen Spaltbarkeit nach dem Würfel deutlich erkennen.

Kupferjodür. Es wurde beobachtet, dass  $CuJ$  sich in beträchtlicher Menge in concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,96 auflöst. Saugt man aus einer solchen Lösung im Exsiccator bei Lichtabschluss langsam die überschüssige Jodwasserstoffsäure ab, so lassen sich leicht grössere Krystallaggregate von  $CuJ$  erhalten. Sie sind durch Jod stark braun gefärbt. Beim Liegen an der Luft und besonders beim Waschen mit Chloroform nehmen sie eine fast rein weisse Farbe an und besitzen dann lebhaften Glanz. Das krystallographische Verhalten ist ganz ähnlich dem des Marshit. Die Krystalle sind einfachbrechend und zeigen tetraëdrische Ausbildung. Sie sind sehr spröde und besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder. Zwischen einzelnen Spaltungsflächen wurden folgende Winkel gemessen:

Erster Krystall:	90° 2'	60° 3'	60° 5'
Zweiter -	89 57	60 4	59 54
Dritter -	—	59 57	60 5

Beim Erwärmen färbt sich das fast farblose  $CuJ$  schwach grünlich, jedoch ohne scharfen Uebergang. Bei ziemlich hoher Temperatur tritt dann plötzlich intensive Rothfärbung auf, dabei zerspringen die Krystalle oft mit ziemlicher Gewalt. Beim Abkühlen werden die Krystalle wieder farblos. Die optische Untersuchung ergab, dass die rothen Krystalle doppeltbrechend waren. Zur Untersuchung diente ein farbloses Spaltungsblättchen. Mit Eintritt der Rothfärbung wurde dasselbe doppeltbrechend. Beim Abkühlen wurde es wieder optisch isotrop bei gleichzeitiger Farbenänderung. Kupferjodür ist also dimorph-enantiotrop. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es regulär-tetraëdrisch, bei höherer Temperatur existirt eine doppeltbrechende Modification. Der nicht näher ermittelte Umwandlungspunkt selbst liegt sehr hoch.

Kupferchlorür und -bromür zeigen die Erscheinung der Polymorphie nicht.  $CuCl$  und auch  $CuBr$  erhält man in ziemlich gut ausgebildeten einfachbrechenden Tetraëdern aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in einer verschlossenen Seltersflasche.  $CuCl$  ist ziemlich geschmeidig; es zeigt eine deutliche Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder. Für den Winkel zwischen der Tetraëderfläche (111) und den angespaltenen Flächen (110) und (1 $\bar{1}$ 0) wurden folgende Werthe an drei Krystallen gemessen: 90° 10'—89° 29'; 90° 25'—90° 10'; 90° 27'—89° 50' an Stelle des theoretischen Werthes 90°.

**Mischungsversuche.**

Zur Ermittlung der Isomorphie zwischen einzelnen Gliedern wurde das spec. Gewicht von Krystallen, die sich aus gemischten Lösungen abschieden, bestimmt und mit dem zuvor genau bestimmten Gewichte der beiden Componenten verglichen. Die Bestimmung des spec. Gewichts geschah nach der Schwebemethode mit der Mohr-Westphal'schen Wage. Die im Folgenden untersuchten Salze waren alle in grösseren, sehr reinen Krystallen zu erhalten, so dass also die Methode sichere Resultate gab.

*KCl* und *NaCl*. Das spec. Gewicht des reinen *NaCl* wurde an künstlichen und natürlichen Krystallen ermittelt, immer mit übereinstimmendem Resultate, nämlich 2,173. Das spec. Gewicht des reinen *KCl* wurde zu 1,998 ermittelt. Aus gemischten Lösungen der beiden Salze, die zur Erreichung einer besseren Krystallisation alkalisch gemacht wurden, schieden sich beide Bestandtheile getrennt von einander ab. Die beiden Bestandtheile waren deutlich neben einander zu erkennen. Es waren einerseits grosse compacte, klare Würfel von grosser Reinheit; das spec. Gewicht von elf verschiedenen Abscheidungen schwankte zwischen 2,171 und 2,175. Die Krystalle waren also reines *NaCl*. Die zweite Art von Krystallen war grösser, jedoch nicht so compact wie die *NaCl*-Krystalle, sondern mehr aus kleineren Einzelkrystallen aufgebaut. Reine Spaltungsstücke waren hier schwerer zu erhalten. Als Werthe für das spec. Gewicht wurden erhalten 1,996; 1,995; 1,993. *NaCl* und *KCl* sind also nicht isomorph.

*KCl* und *NH<sub>4</sub>Cl*. Das spec. Gewicht des reinen *NH<sub>4</sub>Cl* wurde sowohl an sublimirtem *NH<sub>4</sub>Cl* wie an Krystallen aus *FeCl<sub>3</sub>*-haltiger Lösung ermittelt. Sublimirtes *NH<sub>4</sub>Cl* zeigte das spec. Gewicht 1,534. Krystalle aus *FeCl<sub>3</sub>*-haltiger Lösung, vollkommen klar und farblos, zeigten das spec. Gewicht 1,533. Zur Untersuchung dienten Krystalle aus mehreren Lösungen. Sie schwebten alle fast immer gleichzeitig und zeigten damit, dass sie sehr rein waren.

Gemischte Lösungen von *KCl* und *NH<sub>4</sub>Cl*, durch *FeCl<sub>3</sub>* schwach gelb gefärbt, schieden zweierlei Krystalle ab: Krystalle von der Form des *NH<sub>4</sub>Cl*, d. h. Würfel mit vorwiegendem Eckenwachsthum, und solche von der Form des *KCl*. Die ersteren waren klar und meist vollkommen farblos. Im polarisirten Lichte zeigte sich nur sehr schwache Doppelbrechung. Das spec. Gewicht von acht Abscheidungen ergab folgende Werthe 1,552; 1,553; 1,550; 1,552; 1,553; 1,550; 1,551; 1,553. Beim Glühen hinterblieb ein geringer Rückstand von *KCl*. Die Krystalle schwebten alle fast gleichzeitig, waren also von ziemlich identischer Zusammensetzung. Die Krystalle von Typus *KCl*, mittelgrosse Würfel, waren vollkommen farblos mit Ausnahme eines trüben Kerns, den sie fast immer enthielten. Reine Spaltungsstücke ergaben in verschiedenen Abscheidungen die Werthe 1,780; 1,799; 1,810; 1,813. Es scheint also bei 1,780 ca. die Mischungsgrenze erreicht zu sein. Aus den Versuchen folgt, dass *KCl* und *NH<sub>4</sub>Cl* eine

Mischungsreihe bilden, die eine sehr grosse Lücke aufweist. *KCl* mischt sich mit vorherrschendem *NH<sub>4</sub>Cl* zweifelsohne, jedoch nur sehr wenig; dagegen ist die Grenze der Mischbarkeit auf Seiten des *KCl* ziemlich weit.

*KCl* und *KJ*; *KBr* und *KJ*. — Für *KJ* wurde das spec. Gewicht 3,134 ermittelt, für *KBr* 2,754. Aus gemischten Lösungen von *KCl* und *KJ* wurden Krystalle mit folgenden spec. Gewichten erhalten:

1. Abscheidung: Typ. <i>KCl</i> :	2,044,	Typ. <i>KJ</i> :	3,137
2. - - -	2,040	- -	3,131
3. - - -	2,029	- -	3,124
4. - - -	2,009	- -	3,119
5. - - -	—	- -	3,103

Die Krystalle waren sehr rein. Da bei der Bestimmung des spec. Gewichtes eine grössere Anzahl von Krystallen verwendet und immer das spec. Gewicht des schwersten ermittelt wurde, so ist an der Mischbarkeit von *KCl* und *KJ*, die allerdings nur innerhalb sehr enger Grenzen stattfindet, nicht zu zweifeln. Gemischte Lösungen von *KBr* und *KJ* gaben Krystalle vom spec. Gewicht

1. Abscheidung: Typ. <i>KBr</i> :	2,748,	Typ. <i>KJ</i> :	3,125
2. - - -	2,740	- -	3,120

*NaCl* und *AgCl*. *NaCl* wurde bei ca. 20° in conc. Ammoniak bis zur Sättigung gelöst. In die Lösung wurde *AgCl*, ebenfalls bis zur Sättigung, gebracht. Die filtrirte Flüssigkeit wurde langsam auf 5° abgekühlt. Es schieden sich dabei lange glänzende Prismen, anscheinend monoklin, ab. Dieselben stellten wahrscheinlich eine Verbindung von *NH<sub>3</sub>* mit *AgCl* dar. Beim Herausnehmen und Trocknen wurden sie sofort trübe. In einer feuchten Salmiakatmosphäre sind die Krystalle sehr beständig. Beim längeren Liegen in der Lösung (bei der constanten Temperatur von 5°) verschwanden die Prismen allmählich vollständig. An ihrer Stelle erschienen kleine Würfel, vielfach in der Art, dass eine Reihe solcher Würfel genau an der Stelle auftrat, die vorher ein Prisma eingenommen hatte. Bei der optischen Untersuchung erwiesen sich die Würfel als einfachbrechend. Häufig zeigten sie optische Anomalien, allein ohne bestimmte Gesetzmässigkeit. Sie besaßen deutliche Spaltbarkeit nach (100), jedoch nicht so vollkommen wie reines *NaCl*. Im Gegensatz zu *AgCl* waren die Krystalle sehr spröde. Die qualitative Untersuchung ergab vorherrschend *NaCl* mit einem geringen Gehalt an *AgCl*. Zur quantitativen Untersuchung eines Einzelkrystalles war das Gewicht eines solchen zu gering. Um jedoch einen Anhaltspunkt über die durchschnittliche Zusammensetzung zu erhalten, wurde von zwei Versuchen je eine Durchschnittsprobe analysirt. Die Krystalle wurden zu diesem Zweck in Ammoniak gelöst und auf Zusatz von *NO<sub>3</sub>H* das *AgCl* gefällt; das *Na* im Filtrate wurde als Sulfat zur Wägung gebracht.

- I. 0,6538 g Substanz gaben 0,6028 g  $AgCl$ , entsprechend 92,24%  $AgCl$ ,  
 0,6538 g - - 0,0603 g  $SO_4Na_2 = 0,0497$  g  $NaCl$ , entsprechend  
 7,60%  $NaCl$ .  
 II. 0,5112 g - - 0,4806 g  $AgCl$ , entsprechend 94,04%  $AgCl$ .

Hiernach sind  $AgCl$  und  $NaCl$  isomorph.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich zwar einige Anhaltspunkte für die Deutung der Isomorphieverhältnisse der Halogenide der einwertigen Metalle, doch ist zugleich klar, dass dieselben, besonders bei den Alkalien, vermuthlich bedeutend complicirter liegen, und dass insbesondere die eigenthümlichen Mischungsverhältnisse in hohem Grade auf das Vorhandensein mehrerer Modificationen hindeuten.

Isolirt steht von der Gruppe der Alkalien das  $NaCl$ ; ihm schliessen sich die Halogenide des Silbers an; wir haben also die isomorphe Reihe:  $NaCl$ ,  $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ . Dieselbe ist regulär-holoëdrisch. Spaltbarkeit nach dem Würfel. Eine zweite hexagonale Modification ist nur bei  $AgJ$  bekannt; Mischungen dieser mit den anderen Gliedern der Reihe wurden nicht untersucht, so dass die Annahme einer isodimorphen Reihe nicht bewiesen ist.

Eine zweite isomorphe Reihe sei hier gleich erwähnt; es ist dies die tetraëdrische Reihe:  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuJ$ ; Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder. Dimorphie war hier ebenfalls nur beim Jodür nachzuweisen.

$TlCl$ ,  $TlBr$ ,  $TlJ$  bilden eine dritte reguläre isomorphe Gruppe; Spaltbarkeit nach dem Würfel. Dimorphie existirt auch hier nur beim Jodür.

Am complicirtesten liegen die Verhältnisse bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden von Kalium und Ammonium.  $KCl$  und  $KBr$  sind vollkommen isomorph; ebenso  $NH_4Cl$  und  $NH_4Br$ . In welchem Verhältnisse die beiden Salzpaaire zu einander stehen, lässt sich ohne Schwierigkeit nur durch die Annahme von Isodimorphie mit zwei kubischen Modificationen erklären. Es besteht Mischbarkeit zwischen beiden Gruppen, jedoch nur innerhalb enger Grenzen, besonders auf Seiten der Ammoniumsalze. Die Annahme einer Isodimorphie ist wahrscheinlich gemacht durch die einer Umwandlung ganz analogen Erscheinungen, die  $NH_4Cl$  oft beim Sublimiren zeigt, und dann besonders durch das Verhältniss, in dem die Ammonium- und Kaliumsalze anderer Säuren zu einander stehen. Es sind dies die zum Theil im Folgenden untersuchten Salze  $NO_3K$  und  $NO_3(NH_4)$ ,  $CSNK$  und  $CSN(NH_4)$  und  $SO_4KH$  und  $SO_4(NH_4)H$ .<sup>4)</sup> In diesen drei Salzpaairen sind die reinen

4) Ueber das letztere Salzpaaire wird eingehender später berichtet werden.  $SO_4KH$ , spec. Gew. 2,322, gab mit  $SO_4(NH_4)H$  Mischungen von der Form des  $K$ -Salzes mit den spec. Gewichten 2,297, 2,294, 2,277. Auf der Seite des  $NH_4$ -Salzes ist die Mischbarkeit noch nicht sicher festgestellt.

Glieder in Formen bekannt, die nicht isomorph sind; dagegen liessen sich Mischungen erhalten, die ebenso wie bei  $NH_4Cl$  und  $KCl$  grosse Lücken aufweisen, die Annahme einer Isodimorphie aber mit Sicherheit bewiesen. Das Analoge ist wohl auch bei  $NH_4Cl-NH_4Br$  und  $KCl-KBr$  der Fall.  $KJ$  mischt sich mit  $KCl$ , aber auch nur innerhalb enger Grenzen.

Fluorammonium und Fluorkalium sollen eingehender später untersucht werden; nach den vorläufigen Resultaten sind sie mit Sicherheit von den oben beschriebenen Alkalihalogeniden zu trennen und bilden eine isolirte Gruppe. Aus dem Schmelzflusse erhält man beide in doppeltbrechenden Krystallen.

#### Kalium- und Ammoniumrhodanid.

In Anschlusse an die Halogenide der einwerthigen Metalle sollen auch das  $K$ - und  $NH_4$ -Salz der Rhodanwasserstoffsäure beschrieben werden, besonders mit Einschluss ihrer Polymorphieverhältnisse. Bis jetzt existiren krystallographische Angaben über diese beiden Salze nicht.

#### Rhodanammonium $CSN(NH_4)$ .

Krystalle aus Methylalkohol bei  $42^\circ$ . Schmelzpunkt  $469^\circ$ .

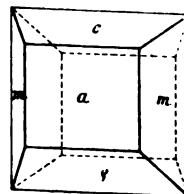
Spec. Gew. 4,305. Gossner.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 2,035 : 1 : 2,367; \quad \beta = 117^\circ 2'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$  (Fig. 4). Die Krystalle sind meist rectanguläre Tafeln mit vorherrschendem  $a$ , oft auch dicke Prismen; sehr selten ist  $\rho$  vorherrschend. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich und mussten unter Feuchtigkeitsausschluss im Liebisch'schen Apparate gemessen werden, wobei jedoch ziemlich brauchbare Resultate erhalten wurden.

Fig. 4.



	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*61^\circ 7'$
$a : c = (100) : (001)$	—	$*62 58$
$a : \rho = (100) : (10\bar{1})$	—	$*51 30$
$c : m = (001) : (110)$	$77^\circ 49'$	$77 42$
$\rho : m = (10\bar{1}) : (110)$	$72 30$	$72 46$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{100\}$  und  $\{10\bar{1}\}$ .

Ebene der optischen Axen  $(010)$ . Doppelbrechung, geneigte Dispersion und Dispersion der optischen Axen stark;  $v > \rho$ . Negativ. Auf  $(10\bar{1})$  beide Axen sichtbar. Die erste Mittellinie bildet mit der Normalen auf  $(10\bar{1})$  einen scheinbaren Winkel von ca.  $48^\circ$  gegen die  $c$ -Axe hin.  $2V = 24^\circ$  (geschätzt).

**Rhodankalium CSNK.**

Krystalle aus Methylalkohol. Spec. Gew. 4,898. Gossner.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 1,779 : 1 : 1,849.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{212\}$ . Die Krystalle zeigten zweierlei Ausbildung; sie waren zum Theil prismatisch nach der  $c$ -Axe, mit vorherrschendem  $a$  und  $b$  und untergeordnetem  $o$ ; seltener mit  $x$  (Fig. 2); die zweite Ausbildungsweise zeigt meist nur die Pyramide  $o$ , selten in Combination mit kleinem  $a$  und  $b$  (Fig. 3). Die Krystalle sind zerfliesslich; doch liessen sich

unter Anwendung des Apparates von Liebisch recht gute Messungen erhalten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : o = (100) : (111) =$	—	$63^{\circ} 47'$
$b : o = (010) : (111) =$	—	$38^{\circ} 10'$
$a : x = (100) : (212) =$	$52^{\circ} 54'$	$53^{\circ} 44'$
$b : x = (010) : (212) =$	$57^{\circ} 33'$	$57^{\circ} 23'$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen (100);  $b$  erste Mittellinie. Doppelbrechung schwach; Dispersion der Axen sehr stark.  $v > q$ . Doppelbrechung negativ.  $2V = 86^{\circ} 30'$  (geschätzt).

Aus der krystallographischen Untersuchung folgt, dass die beiden gemessenen Formen nicht isomorph sind. Um sicher zu sein, dass die Verschiedenheit nicht durch chemische Verschiedenheit, etwa durch Krystallwasser oder Krystallalkohol, bedingt sei, wurde eine Analyse der beiden Salze, wie sie aus Methylalkohol krystallisiren, für nöthig erachtet. In beiden Fällen wurde die Substanz durch Pressen zwischen Filtrirpapier so gut wie möglich getrocknet. Die abgewogene Substanz wurde mit  $Br$ -Wasser oxydirt und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und gewogen.

CSN(NH<sub>4</sub>). 0,4583 g Substanz gaben 4,3784 g SO<sub>4</sub>Ba = 0,4893 g S;

CSNK. 0,5437 g Substanz gaben 4,2130 g SO<sub>4</sub>Ba = 0,4666 g S.

**Resultate:**

Ber. für CSN(NH<sub>4</sub>) 42,2% S, gef. 41,34% S. Ber. CSN(NH<sub>4</sub>).H<sub>2</sub>O 34,04% S.  
 - - CSNK 32,99% S, - 32,45% S. - CSNK.H<sub>2</sub>O 27,91% S.

Die Resultate stimmen mit den wasserfreien Salzen, wenn auch nicht sehr genau. Es erklärt sich dies daraus, dass die Salze nur sehr schwer einigermassen trocken zu erhalten sind. Zugleich zeigen die für die Salze mit 4 Mol. H<sub>2</sub>O berechneten Werthe, dass schon ein geringer Wassergehalt den Procentgehalt an Schwefel bedeutend herunderdrückt.

### Verhalten der beiden Salze beim Erwärmen.

**Rhodanammonium.** Erhitzt man einen Krystall von  $CSN(NH_4)$ , so wird derselbe plötzlich trübe. Die Erklärung dafür erhält man, wenn man in der oben beschriebenen Weise den erstarrenden Schmelzfluss beim Abkühlen im Polarisationsmikroskope beobachtet. Geschmolzenes  $CSN(NH_4)$  erstarrt aus dem Schmelzflusse zunächst in einer doppelbrechenden Modification. Beim langsamen Erkalten beginnt plötzlich von einer Stelle aus die Doppelbrechung sich zu ändern. Die neu auftretende Modification verbreitet sich mit einer scharfen Grenze über das ganze Gesichtsfeld; es ist dies die oben gemessene monokline Modification. Beim Erhitzen tritt der umgekehrte Process ein. Die Umwandlung verläuft sehr scharf und rasch. Das Rhodanammonium ist dimorph-enantiotrop. Der Umwandlungspunkt wurde auf optischem Wege ermittelt; derselbe liegt bei  $92^\circ$ .

**Rhodankalium.**  $CSNK$  besitzt ebenfalls zwei Modificationen, die im Verhältnisse der Enantiotropie zu einander stehen. Der Schmelzfluss erstarrt zunächst zu einer doppelbrechenden Modification. Wenig unter dem Erstarrungspunkte beginnt plötzlich die Doppelbrechung sich zu ändern; es entsteht die beschriebene rhombische Modification. Auch hier ist der Uebergang deutlich und die Grenze zwischen beiden Formen leicht zu verfolgen. Der Unterschied in der Doppelbrechung der beiden Modificationen ist gering, weshalb auch der Uebergang der beiden Modificationen in einander leicht übersehen werden kann. Auch hier ist die Umwandlung umkehrbar. Der Umwandlungspunkt, der sich in Folge des raschen Verlaufs der Umwandlung sehr genau bestimmen lässt, liegt bei  $146^\circ$ .

### Isomorphe Mischungen von $CSNK$ und $CSN(NH_4)$ .

Die kristallographische Untersuchung hat ergeben, dass  $CSNK$  und  $CSN(NH_4)$  nicht isomorph sind. Zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung wurden Krystallisationen mit gemischten Lösungen versucht, um eine isomorphe Mischbarkeit zu ermitteln. Zur Untersuchung dienten drei Mischungsreihen und als Lösungsmittel Methylalkohol. Lösung I enthielt gleiche Gewichtstheile beider Salze; Lösung II 50 g  $CSN(NH_4)$  und 30 g  $CSNK$ ; Lösung III 60 g  $CSN(NH_4)$  und 15 g  $CSNK$ . Die Temperatur, bei der die Krystallisation erfolgte, war ziemlich constant  $42^\circ$ . Sobald sich eine grössere Anzahl von Krystallen abgeschieden hatte, wurden dieselben herausgenommen. Alsdann bestimmte ich das spec. Gewicht der Krystalle, indem immer eine grössere Anzahl reiner Splitter zugleich in die Schwebeflüssigkeit — Methylenjodid mit Toluol — gebracht wurde; die Krystalle der einzelnen Abscheidungen wiesen meist nur geringe Schwankungen auf. Das Gewicht des schwersten Kryställchens wurde ermittelt.

Lösung I gab folgende Resultate:

	Typus <i>CSNK</i> Spec. Gew.:	Typus <i>CSN(NH<sub>4</sub>)</i> Spec. Gew.:
1. Abscheidung	1,854	—
2. —	1,837	—
3. —	1,826	—
4. —	1,819	—
5. —	1,790	—
6. —	1,758	—
7. —	1,732	—
8. —	1,734	—
9. —	1,735	1,386
10. —	—	1,389
11. —	—	1,369
12. —	—	1,356

Es schieden sich also zuerst nur Krystalle von der Form *CSNK* ab; nur eine Abscheidung ergab beide Salztypen neben einander; dann schieden sich weiterhin nur Krystalle von der Form *CSN(NH<sub>4</sub>)* ab.

Lösung II lieferte zunächst Krystalle von der Ausbildung des *CSNK* vom spec. Gewicht 1,734. Die weiteren Abscheidungen zeigten nur Krystalle vom Typus des Ammonsalzes. Die drei ersten Abscheidungen ergaben das spec. Gewicht 1,390; 1,375; 1,367.

Lösung III lieferte nur Krystalle vom Typus *CSN(NH<sub>4</sub>)*. In der Reihenfolge der Krystallisationen sind die ermittelten spec. Gewichte 1,392; 1,370 und 1,364.

Als Resultat dieser Mischungsversuche ergibt sich Folgendes: Monoklines *CSN(NH<sub>4</sub>)* und rhombisches *CSNK* stehen zu einander im Verhältnisse der Isodimorphie. Rhodankalium vermag eine beträchtliche Menge des Ammonsalzes in isomorpher Mischung aufzunehmen. Die Grenze der rhombischen Krystalle wird gebildet durch die spec. Gewichte 1,898—1,735. Ebenso nimmt das monokline *CSN(NH<sub>4</sub>)* das Kaliumsalz als isomorphe Beimengung auf, bis zum spec. Gewicht 1,39, also innerhalb bedeutend engerer Grenzen.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass Rhodankalium mindestens trimorph ist. Es ist monoklin in Mischungen mit *CSN(NH<sub>4</sub>)*, rhombisch bis 146° und besitzt eine dritte doppeltbrechende Modification oberhalb dieser Temperatur. Die drei Modificationen seien der Reihe nach mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modification bezeichnet. Wie sich zu diesen Modificationen das Ammoniumsalz verhält, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Die bei höherer Temperatur beständige Modification konnte nicht in Krystallen erhalten werden, die eine krystallographische Untersuchung ermöglichten. Wahrscheinlich



entspricht die oberhalb  $92^{\circ}$  beständige Form der rhombischen  $\beta$ -Modification des *CSNK*. Die  $\gamma$ -Modification des letzteren wäre hiernach beim Ammonsalz nicht beobachtet. Es bilden die beiden Salze eine isotrimorphe Gruppe. Eine Uebersicht über die beiden Salze mit ihren Modificationen giebt folgende Zusammenstellung.

	$\alpha$ -Modific. monoklin	$\beta$ -Modific. rhomb.	$\gamma$ -Modific. doppeltr.
<i>CSN(NH<sub>4</sub>)</i>	stabil bis $92^{\circ}$	stabil über $92^{\circ}$ und in isom. Mischungen mit <i>CSNK</i>	nicht beobachtet
<i>CSNK</i>	in isom. Mischungen mit <i>CSN(NH<sub>4</sub>)</i>	stabil bis $446^{\circ}$	stabil über $446^{\circ}$

#### Nitrate einwerthiger Metalle.

Die Auffassung der isomorphen Beziehungen zwischen den Nitraten der einwertigen Metalle hat ebenso wie bei den Halogeniden mehrfache Aenderungen durchgemacht. Rammelsberg ist geneigt, alle rhombischen Nitrate, allerdings unter Zuhülfenahme einer etwas gekünstelten Aufstellung, für isomorph zu betrachten. Dieser Anschauung tritt Retgers entgegen, der zur Prüfung der Frage Mischungsversuche anstellte.

Mischkrystalle von  $\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Na}$  wollen Retgers<sup>1)</sup> und Hissink<sup>2)</sup> beobachtet haben. Der Erstere erhielt aus Lösungen, welche beide Salze enthielten, rhombische und trigonale Krystalle zugleich. Die ersteren entsprechen den Krystallen des  $\text{NO}_3\text{K}$  und sollen bis zu 0,5%  $\text{NO}_3\text{Na}$  enthalten haben. Die letzteren, dem  $\text{NO}_3\text{Na}$  entsprechend, enthielten bis zu 0,5%  $\text{NO}_3\text{K}$ . Retgers erwähnt jedoch selbst, dass es nicht möglich war, genügend grosse und einschlussfreie Krystalle zu bekommen. Hissink will aus dem Schmelzflusse  $\text{NO}_3\text{K}$ -Krystalle erhalten haben mit einer isomorphen Beimengung von  $\text{NO}_3\text{Na}$  bis zu 3,5 Molekularprocent. Der Umwandlungspunkt der Mischkrystalle liegt tiefer als der des reinen  $\text{NO}_3\text{K}$ . Die Erstarrungcurve weist ebenso wie die des  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  eine Discontinuität auf.

Von  $\text{NO}_3\text{Na}$  und  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  konnte Retgers analytisch Mischkrystalle nicht nachweisen, glaubt jedoch, dass hier eine Mischbarkeit trotzdem existirt.

$\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  wurden von Rammelsberg, allerdings sehr gekünstelt, auf ein ähnliches Axenverhältniss zurückgeführt. Die beiden gemessenen Modificationen zeigen jedoch in Ausbildung, optischer Orientirung und Spaltbarkeit einen so grossen Unterschied, dass sie mit Sicherheit als

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 4, 648; Ref. diese Zeitschr. 19, 627.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1900, 32, 537; Ref. diese Zeitschr. 36, 292.

verschieden zu betrachten sind. Was die Mischbarkeit der beiden Salze betrifft, so erhielt Lehmann<sup>1)</sup>, der nur mikroskopische Versuche anstellte, bei überwiegendem  $\text{NO}_3\text{K}$  Krystalle von der Form des  $\text{NO}_3\text{K}$ , mit einer Beimengung von  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ . Bei vorherrschendem Ammonsalz erhielt er prismatische Krystalle von der Ausbildung des  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ . Retgers<sup>2)</sup> beobachtete ebenfalls zwei Typen von Krystallen, die er jedoch chemisch nicht näher untersuchte. Er fand einerseits kalireiche rectanguläre Tafeln, ganz von der Ausbildung des  $\text{NO}_3\text{K}$ , nämlich von vertical säulenförmiger Ausbildung, mit stark entwickeltem (010), auf dem der stumpfe Axenwinkel zu beobachten war; andererseits aber kleinere, lange, dünne Nadeln, dem  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  entsprechend.

Mischkrystalle von hexagonalem  $\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  erhielt Lehmann<sup>3)</sup> aus heissen Lösungen. Dieselben wandeln sich unter Vermittelung des Lösungsmittels um.

Isomorphe Mischungen zwischen  $\text{NO}_3\text{Na}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  wurden wiederholt beobachtet von H. Rose<sup>4)</sup>, Lehmann<sup>3)</sup>, Retgers<sup>5)</sup>, Hissink<sup>6)</sup>. Die  $\text{NO}_3\text{Na}$ -ähnlichen Rhomboëder enthalten nach Retgers 0 — 50%  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Aus silberreicheren Lösungen dagegen entstehen flache Tafeln von der Ausbildung des  $\text{NO}_3\text{Ag}$ ; sie enthielten höchstens gegen 1%  $\text{NO}_3\text{Na}$ . Es ist nur sehr schwer, einschussfreie Krystalle zu erhalten. Doch glaubt Retgers, mikroskopisch bestimmt das Vorhandensein einer isomorphen Mischbarkeit nachgewiesen zu haben, weshalb er für die beiden Salze das Verhältniss der Isomorphie annimmt.

$\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  bilden nach Lehmann<sup>3)</sup> »schön krystallisierte isomorphe Mischungen«. H. Rose erhielt »Krystalle, vollkommen von der prismatischen Form des salpetersauren Kalis, welche aber einen bedeutenden Silbergehalt haben«, nämlich 34,85%  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Abweichend hiervon sind die Resultate von Retgers<sup>7)</sup>. Er erhielt einerseits aus den kalireichsten Lösungen  $\text{NO}_3\text{K}$ -ähnliche Krystalle, mit einer isomorphen Beimischung von höchstens 0,3%  $\text{NO}_3\text{Ag}$  (nach einer Schätzung aus dem specifischen Gewicht). Aus den silberreicheren Lösungen erhielt er  $\text{NO}_3\text{Ag}$ -Krystalle mit höchstens 0,5%  $\text{NO}_3\text{K}$ . Häufig entstand das aus gleichen Molekülen bestehende bekannte monokline Doppelsalz. Retgers schliesst daraus, dass beide Nitrate nicht direct isomorph, sondern isodimorph sind.

1) Diese Zeitschr. 1877, 1, 409.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 4, 622.

3) Diese Zeitschr. 1885, 10, 323; 1877, 1, 110.

4) Pogg. Ann. 1857, 102, 437; 1859, 106, 320.

5) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 4, 599; Ref. diese Zeitschr. 19, 627.

6) Ebenda 1900, 32, 537.

7) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 4, 608.

Aehnlich soll sich nach Retgers  $\text{NO}_3\text{Ag}$  und  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  verhalten. Er hat indess nur  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ -ähnliche Krystalle erhalten in langen Nadeln, angeblich  $\text{NO}_3\text{Ag}$ -haltig und ebenso  $\text{NO}_3\text{Ag}$ -artige Krystalle in Form der fast quadratischen Tafeln des  $\text{NO}_3\text{Ag}$  mit Beimengung von  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , jedoch ohne hierüber quantitative Belege zu bringen. Ebenso existirt ein dem  $\text{K}$ -Salz entsprechendes Doppelsalz.

Von  $\text{NO}_3\text{Li}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  existiren nach Retgers zwei Arten von Mischkrystallen, hexagonale silberarme und rhombische silberreiche.

Von  $\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Ti}$  erhielten Fock<sup>1)</sup> und van Eyk<sup>2)</sup> Mischkrystalle.  $\text{NO}_3\text{K}$  vermag nach Fock bis zu 3 %  $\text{NO}_3\text{Ti}$  aufzunehmen. Eine zweite Reihe enthält 100—27 %  $\text{NO}_3\text{Ti}$ . Eine vollständige Mischbarkeit existiert also nicht. Die Resultate von van Eyk beweisen höchstens, dass die beiden Nitrate sich isomorph mischen; im Uebrigen stehen sie aber mit meinen unten zu erwähnenden Resultaten nicht im Einklange.

Um auf Grund dieser Beobachtungen die Isomorphieverhältnisse bei den Nitraten zu erklären, hält Retgers die Annahme einer Pentamorphie für nöthig. Demnach könnte jedes Nitrat in diesen fünf Modificationen, wenn auch nur in Mischungen auftreten, während die »stabilen« Modificationen einander nicht entsprechen. Von diesen stabilen Modificationen sind also isomorph nur rhombisches  $\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Ti}$ , trigonales  $\text{NO}_3\text{Li}$  und  $\text{NO}_3\text{Na}$ . Stabil wäre ausserdem noch die isolirt stehende, gewöhnliche rhombische Form des  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  und die des rhombischen  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Nach der Tabelle von Retgers wären jedoch die genannten Modificationen bei allen Nitraten, sei es in Mischungen, sei es in höherer Temperatur, vorhanden. Als Schlussfolgerung würde sich also ergeben, dass die Nitrate der einwertigen Metalle vollständig isomorph sind oder dass sie vielmehr vier (bezw. fünf) vollständig isomorphe Reihen bilden; in jeder derselben vermag jedes einzelne Nitrat zu krystallisiren.

Diese Auffassung von Retgers hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, besonders im Vergleich mit den oben erhaltenen Resultaten, die sich für die Isomorphie der Halogenide ergaben. Ausserdem sind die Mischungsversuche von Retgers wohl nicht ganz einwandfrei. Der oft sehr geringe Gehalt an beigemengter Substanz kann ebenso leicht durch mechanische Beimengung verursacht sein, zumal da Retgers selbst erwähnt, dass er oft nur schwierig reine Krystalle erhielt. Namentlich scheint mir die Mischbarkeit von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  noch nicht sicher festgestellt zu sein. Die folgenden Untersuchungen sollen zur Klärung der Frage einen Beitrag liefern.

1) Diese Zeitschr. 1880, 4, 588; 1897, 28, 363.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1899, 30, 430; Ref. diese Zeitschr. 35, 379.

### Polymorphie bei den Nitraten einwerthiger Metalle.

Ammoniumnitrat existiert nach Lehmann<sup>1)</sup> in vier Modificationen; Schwarz<sup>2)</sup> bestimmte die Umwandlungspunkte.  $\text{NO}_3\text{K}$  ist nach Lehmann<sup>1)</sup> rhombisch und hexagonal;  $\text{NO}_3\text{Rb}$  ist nach Schwarz<sup>2)</sup> trimorph;  $\text{NO}_3\text{Ag}$  ist rhombisch, bei höherer Temperatur hexagonal. Diesen schon bekannten Fällen fügten sich als weitere Fälle von Polymorphie  $\text{NO}_3\text{Cs}$  und  $\text{NO}_3\text{Tl}$  an.

Cäsiumnitrat. Von Bunsen<sup>3)</sup> zuerst als hexagonal beschrieben auf Grund von Krystallmessungen. Retgers<sup>4)</sup> glaubt, dass das Salz rhombisch ist und der gewöhnlichen Form des rhombischen  $\text{NO}_3\text{K}$  entspricht. Ein sicherer Beweis für diese Auffassung ist jedoch nicht gegeben. Retgers machte seine optischen Beobachtungen nur an Krystallstücken parallel der Prismenzone, hat also ein eigentliches Axenbild nicht beobachtet. Meine Untersuchung hat ergeben, dass die Krystalle ohne Zweifel hexagonal sind. Die Krystalle sind lange sechseckige Prismen mit pyramidalen Endigungen, sie besitzen deutliche Spaltbarkeit nach der Basis. Blättchen senkrecht zur Prismenzone zeigen ein einaxiges Bild, mit negativem Charakter, ohne dass je auch nur eine Andeutung einer Oeffnung des Kreuzes auf Zweiaxigkeit hinweisen würde. Doppelbrechung äusserst schwach. Aus diesen That- sachen folgt zugleich, dass diese Form mit  $\text{NO}_3\text{Na}$  nicht isomorph ist, wie das Rammelsberg in seinem Handbuche der chemischen Krystallographie annimmt.

Beobachtet man  $\text{NO}_3\text{Cs}$  bei verschiedenen Temperaturen im polarisirten Lichte, so findet man, dass es zwei Modificationen besitzt. Geschmolzenes  $\text{NO}_3\text{Cs}$  erstarrt zunächst zu einem einfachbrechenden regulären Krystall- aggregate; beim Sinken der Temperatur tritt dann plötzlich eine doppelt- brechende Form, die gewöhnliche hexagonale Modification, auf unter den für eine dimorphe Umwandlung charakteristischen Erscheinungen. Die Um- wandlung lässt sich auch im entgegengesetzten Sinne beobachten. Der Umwandlungspunkt liegt bei  $164^\circ$ . Die Umwandlung verläuft, besonders beim Abkühlen, etwas langsam, doch liess sich durch Wiederholen der- selben der Uebergang hexagonal in kubisch ziemlich genau bei der ge- nannten Temperatur feststellen, während beim Abkühlen vollständige Um- wandlung allerdings gewöhnlich mit verschiedener Verzögerung eintrat und oft erst bei  $156^\circ$  vollendet war.

Thallonitrat. Thallonitrat erhielt ich aus wässriger Lösung immer

1) Diese Zeitschr. 1877, 1, 406.

2) Beiträge zur Kenntniss der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschr. Göttingen 1892; Ref. diese Zeitschr. 25, 613.

3) Pogg. Ann. 118, 337.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 4, 624; Ref. diese Zeitschr. 19, 627.

in tafeligen Krystallen, gebildet von der vorherrschenden Form  $b\{040\}$  und der Pyramide  $o\{111\}$ .

Van Eyk hat gefunden, dass zwei Modificationen existiren, eine rhombische und eine hexagonale (rhomboëdrische?). Der Umwandlungspunkt der beiden Modificationen liegt nach ihm bei  $144^{\circ}$ . Da sich beim Auflösen von  $Tl$  in Salpetersäure gewöhnlich leicht etwas Thallialz bildet, so stellte ich Thallonitrat durch Umsetzung der berechneten Mengen Thallsulfat und Baryumnitrat dar. Das erhaltene Salz wurde mehrmals umkrystallisirt. Die Untersuchung unter dem Lehmann'schen Krystallisationsmikroskope ergab Folgendes: Das geschmolzene Salz erstarrt zuerst zu einem regulären Krystallaggregat. Dass dieses wirklich krystallisirt und nicht amorph war, war deutlich zu sehen. Beim weiteren Abkühlen treten bei einer bestimmten Temperatur Interferenzfarben auf. Die doppeltbrechende Modification wächst auf Kosten der isotropen und zehrt diese schliesslich vollständig auf. Die Doppelbrechung ist schwach; es treten nur graue Farben auf. Es ist dies eine zweite Modification, welche wahrscheinlich dem hexagonalen  $NO_3K$  und  $NO_3.NH_4$  entspricht. Kühlt die Substanz noch weiter ab, so ändert sich die Doppelbrechung plötzlich, und es entstehen lebhafte Interferenzfarben. Diese dritte Modification wächst nun ihrerseits auf Kosten der vorhergehenden unter scharfer Grenze weiter. Sie ist stark doppeltbrechend und stellt die gewöhnliche rhombische Form des  $NO_3Tl$  dar. Beim Erwärmen verlaufen die Umwandlungen in umgekehrter Richtung. Das Thallonitrat ist also trimorph-enantiotrop und zwar rhombisch, hexagonal und kubisch. Die Umwandlungspunkte wurden nach der Eingangs beschriebenen Methode ermittelt. Es wandelt sich die rhombische Modification bei  $80^{\circ}$  in die hexagonale und diese bei  $154^{\circ}$  in die kubische um. Die nach van Eyk bei  $144^{\circ}$  erfolgende Umwandlung der rhombischen Form in die hexagonale entspricht also wahrscheinlich der eben gefundenen Umwandlung hexagonal-kubisch.

#### Isomorphe Mischungen.

Aus den Polymorphieverhältnissen folgt schon, dass jedenfalls die Nitrate von  $NH_4$ ,  $K$ ,  $Tl$ ,  $Cs$  einander näher stehen. Um das Verhältniss zu einander und besonders zu den Nitraten von  $Ag$  und  $Na$  näher festzustellen, sollten Mischungsversuche dienen. In Anbetracht der schon von anderen Autoren sicher gestellten Resultate schien es hinreichend, besonders drei Salzpaare, die die Verbindung zwischen näher stehenden Gruppen darstellen, zu untersuchen; es sind  $NO_3.NH_4$  und  $NO_3K$ ,  $NO_3K$  und  $NO_3Na$  und  $NO_3K$  und  $NO_3Ag$ . Zum Nachweis der Isomorphie sollten, wie bei den Halogeniden, die spec. Gewichte der aus gemischten Lösungen sich abscheidenden Krystalle dienen.

$NO_3K$  und  $NO_3NH_4$ . Das spec. Gewicht des reinen  $NO_3K$  wurde

nach der Schwebemethode ermittelt zu 2,444. Das spec. Gewicht des reinen  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$  ist 1,730. Der erstere Wert ist sehr genau; die Schwankungen waren bei sechs Bestimmungen 2,408—2,442. Der Werth für  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$  ist vielleicht etwas weniger genau, da die Krystalle sehr schwer vollkommen trocken zu erhalten sind und da in Folge dessen die einzelnen Bestimmungen Schwankungen von 1,723—1,734 aufwiesen.

Zur Untersuchung der Mischfähigkeit der beiden Salze dienten zwei Lösungen. Die Krystallisation erfolgte bei einer Temperatur von 45°. Lösung I enthielt überschüssiges  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$ . Es wurden nur vier Abscheidungen beobachtet. Die Krystalle waren lange Prismen mit einem Winkel von 94° ca.; es waren also nur Krystalle von der Form des  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$ . Die spec. Gewichte der schwersten Krystalle waren 1,864; 1,830; 1,824; 1,792. Lösung II enthielt beide Salze in gleichen Gewichtsmengen. Eine Uebersicht über 7 Abscheidungen mit den für die schwersten Krystalle ermittelten Gewichten giebt folgende Zusammenstellung.

	Typus $\text{NO}_3\text{K}$	Typus $\text{NO}_3.\text{NH}_4$
1. Abscheidung	2,033	—
2. -	2,000	—
3. -	—	1,879
4. -	—	1,847
5. -	—	1,832
6. -	—	1,807
7. -	—	1,779

Hiernach enthielten die beiden ersten Krystallisationen, wie durch Messung festgestellt wurde, nur pseudohexagonale Prismen von der Form des  $\text{NO}_3\text{K}$ . Die weiteren Abscheidungen enthielten nur Prismen von 94° ca.; es war ausschliesslich die Form des  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$ . Das spec. Gewicht nahm mit der abgeschiedenen Salzmenge gegen das reine  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$  zu ab. Es nimmt also  $\text{NO}_3\text{K}$  das Ammonsalz isomorph auf; ebenso vermag in Mischungen mit dem Ammonsalz  $\text{NO}_3\text{K}$  in einer rhombischen Form mit dem Prismenwinkel 94° zu existiren. Bei vorherrschendem K-Salze ist die Mischbarkeit sehr gering; bedeutend grösser ist die Mischungsfähigkeit auf Seiten des  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$ -Typus.

$\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Na}$ . Für  $\text{NO}_3\text{Na}$  wurde als spec. Gewicht der Werth 2,274 ermittelt (mit Schwankungen von 2,268—2,274). Zur Untersuchung diente eine Lösung, welche  $\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Na}$  in gleichen Theilen enthielt. Die Lösung war alkalisch.  $\text{NO}_3\text{K}$  liess sich leicht in guten Krystallen erhalten, weniger leicht  $\text{NO}_3\text{Na}$ . Die letzteren Krystalle zeigten häufig Einschlüsse. Doch waren auch hier mit Hilfe der Schwebemethode meist brauchbare Krystallsplitter zur spec. Gewichtsbestimmung ermittelt. Aus der Lösung schieden sich zuerst nur Krystalle vom Typus  $\text{NO}_3\text{K}$  ab;

bald krystallisirten beide Typen neben einander aus. Es wurden sechs Abscheidungen untersucht. Die Krystalle von der Form des  $\text{NO}_3\text{K}$  zeigten das spec. Gewicht 2,106—2,112; auf der Seite des  $\text{NO}_3\text{Na}$  waren zwar im Allgemeinen die Schwankungen etwas grösser; die drei besten Bestimmungen ergaben das spec. Gewicht 2,267; 2,272; 2,270. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass sich  $\text{NO}_3\text{Na}$  und  $\text{NO}_3\text{K}$  nicht isomorph mischen. Diese Thatsache steht auch im Einklange mit dem optischen Verhalten des trigonalen  $\text{NO}_3\text{Na}$  und dem wahrscheinlich hexagonalen  $\text{NO}_3\text{K}$ ; ersteres ist nämlich sehr stark doppeltbrechend, während die hexagonale Form des  $\text{NO}_3\text{K}$  schwache Doppelbrechung zeigt, ein Unterschied, der wohl bei isomorphen Substanzen nicht zu erwarten wäre. Dazu kommt jetzt noch, dass ein directer Vergleich zwischen beiden Formen dadurch ermöglicht ist, dass die dem  $\text{NO}_3\text{K}$  entsprechende Form im Cäsiumnitrat in messbaren Krystallen bekannt ist. Spaltungsverhältnisse, Ausbildung und optisches Verhalten des hexagonalen  $\text{NO}_3\text{Cs}$  und des trigonalen  $\text{NO}_3\text{Na}$  sind so verschieden, dass eine isomorphe Beziehung zwischen beiden Salzen und in Folge dessen zwischen  $\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  einerseits und  $\text{NO}_3\text{Na}$  andererseits vollständig ausgeschlossen ist.

$\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$ . Retgers<sup>1)</sup> fand das spec. Gewicht der  $\text{NO}_3\text{K}$ -Krystalle, die sich aus gemischten Lösungen von  $\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  abschieden, um 0,004 höher als die des reinen  $\text{NO}_3\text{K}$  und folgert daraus die Mischbarkeit der beiden Salze unter Annahme zweier rhombischer Modificationen derselben. Ich habe nun aus drei verschiedenen gemischten Lösungen der beiden Salze durch langsames Abkühlen gute klare Krystalle vom Typus  $\text{NO}_3\text{K}$  erhalten; das spec. Gewicht derselben war 2,112; 2,109; 2,113. Es ist das immer das Gewicht des schwersten Splitters. Aus diesen Zahlen dürfte sich eine Mischbarkeit von  $\text{NO}_3\text{K}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  nicht folgern lassen. Krystalle vom Typus  $\text{NO}_3\text{Ag}$  wurden nicht untersucht, da die spec. Gewichtsbestimmung hier nicht mit der erforderlichen Genauigkeit auszuführen ist. Retgers hat deshalb seine Krystalle quantitativ untersucht. Allein dem gegenüber möchte ich bemerken, dass Krystalle von der erforderlichen Reinheit hier nur in kleinen Splittern durch die Schwebemethode ausgesondert werden können. Krystalle, die unregelmässig mechanische Beimengungen enthalten, bilden sich beim Krystallisiren von gemischten Salzlösungen wohl immer sehr leicht, und deswegen hat eine quantitative Bestimmung für Mischungsversuche innerhalb solch enger Grenzen geringen Werth. Als Consequenz würde sich ergeben, dass vielleicht die verschiedensten Substanzen als isomorph zu betrachten wären, da die Möglichkeit für die Bildung nicht zu beobachtender mechanischer Beimengungen sehr gross ist.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 4889, 4, 644. Ref. diese Zeitschr. 19, 627.

Die Nitrate der einwerthigen Metalle dürften nach dem Vorangehenden zwei isomorphe Gruppen bilden, die ihrerseits einander vollkommen fern stehen. Die kleinere Gruppe wird gebildet von  $\text{NO}_3\text{Ag}$  und  $\text{NO}_3\text{Na}$ . Beide Salze mischen sich nach den Untersuchungen verschiedener Autoren innerhalb weiter Grenzen. Die Salze bilden eine isodimorphe Reihe.  $\text{NO}_3\text{Ag}$  ist rhombisch, trigonal in höherer Temperatur und in isomorphen Mischungen mit  $\text{NO}_3\text{Na}$ .  $\text{NO}_3\text{Na}$  dagegen krystallisirt rein trigonal und in isomorphen Mischungen mit  $\text{NO}_3\text{Ag}$  rhombisch. Die zweite grössere zusammengehörige Gruppe bilden die Nitrate von  $\text{NH}_4$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Tl}$ . Diese Salze existiren in vier Modificationen. Es sind dies der Reihe nach mit steigender Temperatur: Zwei rhombische Formen; dann eine als hexagonal bezeichnete Form — diese ist bei allen Salzen beobachtet und von der sicher trigonalen Form des salpetersauren Natriums verschieden; sie ist bei allen Salzen bedeutend schwächer doppeltbrechend als trigonales  $\text{NO}_3\text{Na}$ ; ob diese Form wirklich hexagonal oder auch trigonal ist, ist mit Sicherheit nicht entschieden, da nach Frankenheim  $\text{NO}_3\text{K}^1)$  in Rhomboëdern,  $\text{NO}_3\text{Cs}$  aber anscheinend in Krystallen mit hexagonaler Ausbildung auftritt. Die vierte Modification ist kubisch. Diese vier Modificationen seien als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Modification bezeichnet. Beim Ammonsalz sind alle vier Formen in reinem Zustande beobachtet. Beim Kaliumsalz ist in reinem Zustande die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modification beobachtet, die  $\alpha$ -Modification in isomorphen Mischungen mit dem Ammonsalz. Beim Thalliumsalz ist die  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Modification beobachtet; die  $\alpha$ -Modification folgt aus der unzweifelhaften Isomorphie mit dem  $\text{K}$ -Salz, für das diese Modification, wie erwähnt, durch Mischung mit dem Ammonsalz nachgewiesen ist. Beim  $\text{Cs}$ -Salz sind zwei Modificationen beobachtet, die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Modification. Folgende Tabelle soll eine Uebersicht geben über die ganze isotetramorphe Gruppe mit den verschiedenen Modificationen und deren Existenzgebieten.

	$\alpha$ -Modification, rhombisch	$\beta$ -Modification, rhombisch, pseudo-hexagonal	$\gamma$ -Modification, hexagonal	$\delta$ -Modification, kubisch
$\text{NO}_3\text{NH}_4$	bis 32,40	bis 82,80 und in isomorph. Mischungen mit $\text{NO}_3\text{K}$	bis 125,60	über 125,60
$\text{NO}_3\text{K}$	in isom. Misch. mit $\text{NO}_3\text{NH}_4$	bis 1260	über 1260	nicht beobachtet
$\text{NO}_3\text{Cs}$	—	—	bis 1610	über 1610
$\text{NO}_3\text{Tl}$	—	bis 800	bis 1510	über 1510
$\text{NO}_3\text{Rb}$	—	—	bis 161,40	bis 2190

<sup>1)</sup> Mallard (Bull. soc. min. franç. 1882, 5, 228; Ref. diese Zeitschr. 9, 403) hat bei  $\text{NO}_3\text{K}$  Einaxigkeit mit negativem Charakter (also ganz wie bei  $\text{NO}_3\text{Cs}$ ) nachgewiesen.



Angeführt ist hier auch das *Rb*-Nitrat, das in seiner schwach doppeltbrechenden hexagonalen und in seiner kubischen Form sich vollkommen den übrigen Gliedern der Gruppe anschliesst; dagegen ist die Stellung der stark doppeltbrechenden Form, die über  $219^{\circ}$  besteht, noch als fraglich zu bezeichnen.

#### Einige Alkalisalze der Silicium- und Zirkonfluorwasserstoffsäure.

Von den Alkalisalzen der Silicium- und Zirkonfluorwasserstoffsäure, von der allgemeinen Zusammensetzung  $RF_6Me_2$ , wobei  $R = Si, Zr, Ti, Sn$  u. s. w. und  $Me = NH_4, K, Rb, Cs$ , sind zahlreiche Fälle kristallographisch untersucht.  $SiF_6K_2$  ist kubisch,  $SiF_6(NH_4)_2$  ist kubisch und hexagonal; im hexagonalen System krystallisiren auch  $TiF_6(NH_4)_2$ ,  $ZrF_6Cs_2$ ,  $SnF_6(NH_4)_2$ ,  $MnF_6(NH_4)_2$ . Rhombisch krystallisiren  $ZrF_6K_2$  und  $ZrF_6(NH_4)_2$ . Nach der vollständig analogen chemischen Zusammensetzung sollten die Salze der ganzen Gruppe isomorph sein; nach den bisherigen kristallographischen Untersuchungen sind drei Formen von Krystallen bei verschiedenen hierher gehörigen Salzen beobachtet, die ihrerseits nicht durch gleichzeitige Beobachtung an einem Salze eine Deutung der auffälligen Erscheinung gestatten. Es wurden im Folgenden einige Beispiele dieser Gruppe einer eingehenden Untersuchung unterzogen, um möglicherweise durch Auffinden mehrerer Modificationen bei ein und demselben Salze eine Verbindung herzustellen.

Zur Untersuchung gelangten die Salze  $SiF_6(NH_4)_2$ ,  $SiF_6K_2$ ,  $SiF_6Rb_2$ ,  $ZrF_6(NH_4)_2$ ,  $ZrF_6K_2$ . Es ist wenigstens theilweise gelungen, für einzelne dieser Salze mehrere Modificationen festzustellen.

#### Ammoniumsiliciumfluorid $SiF_6(NH_4)_2$ .

Eine kubische und eine hexagonale Modification dieses Salzes wurde bereits von Marignac<sup>1)</sup> beobachtet.

$\alpha$ -Modification. Spec. Gewicht 2,011. Gossner.

Bildet sich aus wässriger Lösung bei Temperaturen über  $13^{\circ}$ .

Oktaëder oder Oktaëder mit Würfel. Einfachbrechend. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach dem Oktaëder.

$\beta$ -Modification. Spec. Gewicht 2,152. Gossner.

Bildet sich aus wässriger Lösung um ca.  $12^{\circ}$  neben der  $\alpha$ -Modification; von ca.  $5^{\circ}$  abwärts entsteht nur die  $\beta$ -Modification.

Hexagonal-holoëdrisch.

$$a : c = 1 : 0,8281.$$

Beobachtete Formen:  $c\{0001\}$ ,  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $o\{10\bar{1}1\}$ ,  $x\{20\bar{2}1\}$  (Fig. 4).



<sup>1)</sup> Ann. Min. 1857 (3), 12, 49; Ann. Chim. Phys. 1860 (3), 60, 304.

Die Krystalle sind tafelig nach  $c$ .  $x$  fehlt oft.

	Berechnet:	Beob. Gossner:	Marignac:
$o : c = (10\bar{1}1) : (0001) =$	—	$*43^{\circ}43'$	$43^{\circ}40'$
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	$40^{\circ}26'$	$40\ 25$	$40\ 24$
$x : c = (20\bar{2}1) : (0001)$	$62\ 20$	$62\ 26$	$62\ 25$
$x : x = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1)$	$52\ 34$	$52\ 35$	$52\ 30$

Völlkommene Spaltbarkeit nach  $(0001)$ .

Doppelbrechung schwach. Einaxig-negativ.

Die Aetzfiguren auf  $(0001)$  bilden ein Hexagon von der Stellung des Prismas  $\{10\bar{1}0\}$ . Auf einer Prismenfläche  $(10\bar{1}0)$  entstehen Vertiefungen, die sich durch eine achtseitige Fläche kundthun. Die Seiten sind parallel den Prismenkanten, den Kanten  $(0001) : (10\bar{1}0)$  und den Kanten  $(10\bar{1}0) : (01\bar{1}1)$  und  $(10\bar{1}0) : (1\bar{1}01)$ .

Marignac hat eine Veränderung der hexagonalen Modification beim Erwärmen nicht beobachtet.

In festem Zustande scheinen beide Modificationen beliebig lange auch neben einander bei gewöhnlicher Temperatur zu bestehen. Erhitzt man die hexagonale Modification längere Zeit auf dem Wasserbade, so zerfällt sie zu einem Pulver; es tritt jedenfalls Umwandlung in die kubische Modification ein. Doch verläuft diese Umwandlung nur äusserst langsam, weshalb auch eine genaue Ermittlung der Umwandlungstemperatur nur durch Bestimmung der Löslichkeitscurve möglich wäre. Der sichere Nachweis einer Umwandlung der hexagonalen Form in die kubische lässt sich erbringen, wenn man einige Krystalle der ersteren zusammen mit einigen Tropfen Wasser in einem Reagensglase auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der hexagonalen Modification entsteht nach einiger Zeit ein grobkörniges Aggregat der kubischen Form. Die Körner sind klar und durchsichtig und erweisen sich als einfachbrechend. Eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne konnte nicht nachgewiesen werden. Die Frage, ob Monotropie oder Enantiotropie vorliegt, ist also nicht zu beantworten.

#### Kaliumsiliciumfluorid $SiF_6K_2$ .

$\alpha$ -Modification (kubisch). Spec. Gewicht 2,746. Gossner.

Zuerst von Marignac beobachtet.

Oktaëder oder Oktaëder mit Würfel. Kleine, einfachbrechende Krystalle. Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Oktaëder.

$\beta$ -Modification. Spec. Gewicht 3,084. Gossner.

Dieselbe erhielt ich nur zweimal bei vollständigem Eintrocknen einer Lösung bei ca.  $40^{\circ}$ .

Hexagonal.  $a : c = 4 : 0,8003$ .

Beobachtete Formen:  $c\{0004\}$ ,  $x\{20\bar{2}4\}$ . Die Krystalle sind sehr kleine, nach  $c$  dünntafelige Blättchen. Nur wenige derselben waren messbar, so dass vielleicht das obige Axenverhältniss nicht so genau ist, wie das des  $NH_4$ -Salzes.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : x = (0004) : (20\bar{2}4) =$	—	*64°35'
$x : x = (20\bar{2}4) : (02\bar{2}4)$	52°25'	52 36

Spaltbarkeit vollkommen nach (0004). Doppelbrechung schwach; einaxig-negativ.

#### Rubidiumsiliciumfluorid.

Dieses ist noch schwerer löslich als das  $K$ -Salz, weshalb messbare Krystalle aus wässriger Lösung nicht zu erhalten waren. Doch liessen sich auch hier zwei Modificationen nachweisen.

$\alpha$ -Modification. Beim langsamen Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung in mikroskopischen, einfachbrechenden Oktaëdern erhalten.

$\beta$ -Modification. Beim vollständigen Eintrocknen einer Lösung bei ca. 46° wurden winzige, dünne sechsseitige Blättchen erhalten unter nicht näher zu ermittelnden Bedingungen, da meist nur einfachbrechende Krystalle beobachtet wurden. Die Blättchen waren einaxig-negativ.

#### Ammoniumzirkonfluorid $ZrF_6(NH_4)_2$ .

Als rhombisch zuerst von Marignac beschrieben ( $\gamma$ -Modification); es gelang noch eine zweite hexagonale Modification ( $\beta$ -Modification) zu beobachten.

$\gamma$ -Modification. Von Marignac<sup>1)</sup> beobachtet; beim Verdunsten einer Lösung unter dem Mikroskope konnte ich dieselbe immer beobachten, dagegen erhielt ich messbare Krystalle nicht; es schied sich vielmehr beim Verdunsten immer viel Zirkondioxyd ab, während die rhombischen Krystalle selbst schlechte Ausbildung zeigten. Beim langsamen Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung bildeten sich neben Zirkondioxyd immer monokline Krystalle von complicirter Zusammensetzung.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,5738 : 1 : 0,659$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $s\{102\}$ ,  $x\{122\}$ . Gewöhnlich Prismen, gebildet von  $b$ , vorherrschend, und  $m$ , mit  $c$  als Endigung;  $a$ ,  $s$  und  $x$  seltener.

	Berechnet:	Beob. Marignac:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*59°42'
$x : x = (122) : (1\bar{2}2)$	—	*59 30
$a : x = (100) : (122)$	64°23'	64 20

1) Ann. Chim. Phys. 4860 (3) 60, 273.

	Berechnet:	Beob. Marignac:
$c : s = (001) : (102) =$	$29^{\circ}52'$	$30^{\circ} 0'$
$c : x = (001) : (122)$	$41 \ 10$	$41 \ 0$
$m : x = (110) : (122)$	$51 \ 32$	$51 \ 20$
$m : s = (110) : (102)$	$64 \ 25$	$64 \ 16$

$\beta$ -Modification. Spec. Gew. 2,790<sup>1)</sup>. Gossner.

Mehrere Male erhalten beim vollständigen Eintrocknen einer Lösung des rhombischen Salzes. Es schied sich dabei zuerst immer ein Gemenge von Zirkondioxyd und der rhombischen Modification ab, von dem die Mutterlauge von Zeit zu Zeit abgegossen wurde. Aus den letzten Mutterlaugen bildete sich dann die  $\beta$ -Modification.

Hexagonal.  $a : c = 1 : 0,8115$ .

Beobachtete Formen:  $c = \{0001\}$ ,  $x = \{20\bar{2}1\}$ . Nach der Basis äusserst dünne Blättchen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : x = (0001) : (20\bar{2}1) =$	—	$*61^{\circ}55'$
$x : x = (20\bar{2}1) : (02\bar{2}1) =$	$52^{\circ}21'$	$52 \ 19\frac{1}{2}$

Doppelbrechung schwach; einaxig-negativ.

Kaliumzirkonfluorid. Ausser der von Marignac beobachteten rhombischen Form, die mit dem rhombischen  $ZrF_6(NH_4)_2$  vollkommen übereinstimmt, war eine weitere Modification nicht aufzufinden.

Im Vorausgehenden sind zwar für einige Salze die fehlenden Modificationen beobachtet, doch waren bei keinem Salze alle drei Formen zu ermitteln. Die Salze der Siliciumfluorwasserstoffsäure krystallisiren dimorph, kubisch und hexagonal. Ebenso ist die Reihe der Zirkonfluorwasserstoffsäure dimorph; die beiden Modificationen, die allerdings gleichzeitig nur beim Ammoniumsalz beobachtet sind, gehören hier jedoch dem hexagonalen und dem rhombischen System an. Die hexagonale Form der beiden Gruppen ist sicher isomorph und identisch, wegen der vollständigen krystallographischen Aehnlichkeit. Die bei der einen der beiden Reihen fehlende kubische, bez. rhombische Modification hoffte ich durch Mischungsversuche zu erhalten. Eine Lösung, enthaltend gleiche Gewichtstheile  $SiF_6(NH_4)_2$  und  $ZrF_6(NH_4)_2$ , schied zweierlei Krystalle ab, ein unreines Aggregat des Zirkon- salzes, an dem eine genaue Bestimmung des spec. Gewichtes nicht vorzunehmen war, und schöne grosse Oktaëder. Dieselben ergaben bei verschiedenen Krystallisationen das spec. Gewicht 2,009; 2,043; 2,040; sie

<sup>1)</sup> Dieser Werth ist vielleicht in Folge der Kleinheit der Krystalle, die ein scharfes Einstellen der Schwebeflüssigkeit sehr erschwerte, etwas ungenau.

waren also reines  $\text{SiF}_6(\text{NH}_4)_2$ , ohne eine isomorphe Beimengung des Zirkonsalzes.

### Chlor-Bromsubstitutionsproducts des Aethans.

Von den vollständig durch Halogen substituirten Derivaten des Aethans wurde das Perchloräthan  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  von Lehmann<sup>1)</sup> als trimorph erkannt. Es ist rhombisch bis  $46^\circ$ , wird dann triklin und schliesslich bei  $74^\circ$  kubisch. Die Umwandlungspunkte sind von Schwarz<sup>2)</sup> ermittelt. Durch allmähliche Vertretung von Chlor durch Brom erhält man eine Reihe ganz analoger Körper: Perchloräthan, Dibromtetrachloräthan symmetrisch und unsymmetrisch, Perbromäthan.

Diese Körper sind im Folgenden krystallographisch untersucht und dabei besonders die Polymorphieverhältnisse der einzelnen Verbindungen festgestellt.

### Perchloräthan $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .

Spec. Gew. 2,091 Gossner.

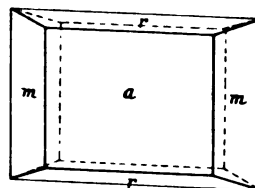
Früher bereits gemessen von Brooke (Ann. of Phil. 1824, 23, 364): Grosse, wasserklare Krystalle, leicht aus Aether oder Schwefelkohlenstoff zu erhalten.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0,5677 : 1 : 0,3460.$$

Beobachtete Formen:  $a\{400\}$ ,  $r\{404\}$ ,  $m\{440\}$ , selten  $b\{040\}$ ,  $x\{124\}$ . Krystalle kurz säulig oder dicktafelig nach  $a$ . Fig. 5 zeigt die gewöhnliche Ausbildungsweise. In frischem Zustande lebhaft glänzend, werden die Krystalle an der Luft oberflächlich rasch trübe.

Fig. 5.



	Berechnet:	Beob. Gossner:	Brooke:
$m : m = (440) : (\bar{4}\bar{4}0) =$	—	$59^\circ 40'$	$59^\circ 20'$
$r : r = (404) : (\bar{4}04)$	—	$58^\circ 42'$	$58^\circ 0'$
$r : m = (404) : (440)$	$64^\circ 58'$	$64^\circ 57'$	$65^\circ 5'$
$r : x = (404) : (124)$	$28^\circ 54'$	$28^\circ 56'$	—

Spaltbarkeit nicht vorhanden.

Ebene der optischen Axen ist  $(100)$ ;  $c$  erste Mittellinie; starke Doppelbrechung, negativ;  $v > \rho$ .  $2E = 66^\circ 28'$  (Natrium).

Dibromtetrachloräthan, symmetrisches



Spec. Gew. 2,743. Gossner.

Dargestellt nach Bourgoin (Bull. soc. chim. 1875, 24, 114) aus  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und Brom im Sonnenlichte. Grosse farblose Krystalle aus Aether.

1) l. c.

2) l. c.

## Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0,5646 : 1 : 0,3429.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $b\{010\}$ , sehr selten  $x\{121\}$ . Ausbildung und Figur wie beim Perchloräthan.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	$*58^{\circ}54'$
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	—	$*57 \ 59$
$r : m = (101) : (110)$	$65^{\circ} \ 2'$	$65 \ 4$
$r : x = (101) : (121)$	$28 \ 41\frac{1}{2}$	$28 \ 42$
$m : x = (110) : (121)$	$52 \ 41$	$52 \ 43$
$r : x = (\bar{1}01) : (121)$	$62 \ 17$	$62 \ 12$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen ist  $(100)$ ,  $c$  erste Mittellinie. Starke Licht- und Doppelbrechung; negativ;  $2E = 87^{\circ}45'$  (Natrium).

Zwei natürliche Prismen, gebildet von den Flächen  $(110)$  und  $(\bar{1}\bar{1}0)$  und von den Flächen  $(101)$  und  $(\bar{1}01)$ , dienen zur Bestimmung der Brechungsindices.

Brechungsindices für Na-Licht:

$$\alpha = 1,6308$$

$$\beta = 1,6978$$

$$\gamma = 1,7132$$

Dibromtetrachloräthan, unsymmetrisches  $\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CClBr_2 \end{matrix}$

Spec. Gew. 2,794. Gossner.

Dargestellt nach Bourgoin (Bull. soc. chim. 1874, 23, 4) durch Einwirken von Chlor auf Acetylentetrabromid im Sonnenlichte. Krystalle aus Aether-Alkohol.

## Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0,5612 : 1 : 0,3171.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $b\{010\}$ . Krystalle meist kurzprismatisch. Sie sind sehr unbeständig und werden an der Luft oberflächlich sofort trübe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	$*58^{\circ}36'$
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	—	$*58 \ 36$
$r : m = (101) : (110)$	$64^{\circ}36'$	$64 \ 33$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen (100); Doppelbrechung stark, negativ. Auf einem Schlitze parallel (001) sind beide Axen am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar.

Perbromäthan  $C_2Br_6$ .

Spec. Gew. 3,823. Gossner<sup>1)</sup>.

Dargestellt nach Reboul (Liebig's Annal. 1862, 124, 268) durch Einwirken von Brom auf  $C_2HBr_5$  im Einschmelzrohre bei höherer Temperatur. Schöne Krystalle aus Schwefelkohlenstoff.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0,5639 : 1 : 0,3142.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $x\{121\}$ , selten  $k\{021\}$ . Kurzprismatische Krystalle von der Ausbildung der Fig. 6. Sie sind ungewöhnlich glänzend und auch im Gegensatze zu den übrigen Gliedern dieser Gruppe gegen Luft sehr beständig.

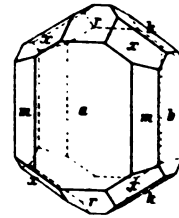


Fig. 6.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	$58^{\circ}50'$
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	—	$58^{\circ}45'$
$r : m = (101) : (110)$	$64^{\circ}55'$	$64^{\circ}55'$
$a : x = (100) : (121)$	$64^{\circ}45'$	$64^{\circ}45'$
$r : x = (101) : (121)$	$28^{\circ}45\frac{1}{2}'$	$28^{\circ}45'$
$r : x = (101) : (\bar{1}\bar{2}1)$	$62^{\circ}31\frac{1}{2}'$	$62^{\circ}31'$

Ohne deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen (100);  $c$  erste Mittellinie; starke Licht- und Doppelbrechung; negativ;  $v > \rho$ ;  $2E = 79^{\circ}30'$ .

Brechungsindices für Na-Licht, gemessen an natürlichen Prismen:

$$\alpha = 1,740$$

$$\beta = 1,8466$$

$$\gamma = 1,8626$$

Aetzfiguren.

Aetzfiguren wurden mit Aether erhalten bei  $C_2Br_6$  und bei  $C_2Cl_4Br_2$  symmetrisch. Nach ihnen gehört die Gruppe der holoëdrischen Klasse an. Die Aetzfiguren auf (100) besitzen achtseitigen Umriss — zwei Kanten parallel den Prismen, zwei parallel den Combinationskanten (001):(100) und zwei weitere Paare parallel der Kante zwischen (100) und (121). Auf (010) sind die Aetzfiguren ganz ähnlich; nur scheint die Neigung der vier letzten

<sup>1)</sup> Das spec. Gewicht wurde hier mangels einer geeigneten Schwebeflüssigkeit mit dem Muthmann'schen Pyknometer bestimmt, besitzt also nicht die bei der Schwebemethode zu erreichende Genauigkeit.

Begrenzungslinien verschieden zu sein. Die Aetzfiguren auf {110} liegen symmetrisch zu den drei Symmetrieebenen.

Aus der krystallographischen Untersuchung ergibt sich, dass die vier gemessenen Körper eine vollständig isomorphe Reihe bilden. Zum Vergleich wurden für die ganze isomorphe Gruppe die topischen Axen berechnet. In der folgenden Tabelle sind die Glieder der Reihe nach der Grösse des Molekularvolumens angeordnet. Mit steigendem Molekularvolumen nehmen die Werthe für alle drei topischen Axen zu, allerdings mit verschiedener Geschwindigkeit.

	Spec. Gew.	$a : b : c$	Mol.-Vol.	Topische Axen		
				$\chi$	$\psi$	$\omega$
$C_2Cl_6$	2,094	0,5677 : 1 : 0,3460	113,34	4,8713	8,5808	2,7113
$C_2Cl_4Br_2$ unsymm.	2,794	0,5642 : 1 : 0,3474	116,72	4,876	8,6884	2,7534
$C_2Cl_4Br_2$ symm.	2,713	0,5646 : 1 : 0,3429	120,16	4,9647	8,7949	2,7520
$C_2Br_6$	3,823	0,5639 : 1 : 0,3442	131,83	5,1099	9,0618	2,8472

#### Polymorphie.

Es war zu hoffen, dass die von Lehmann für das Perchloräthan nachgewiesene Trimorphie auch bei den anderen Gliedern der eben beschriebenen isomorphen Reihe sich vorfinde. Die zu diesem Zwecke angestellte Untersuchung gestaltete sich hier schwieriger, weil die Substanzen nicht unzer setzt schmelzen und deswegen keine zur Beobachtung geeigneten dünnen Schichten herzustellen gestatten, und dann besonders deswegen, weil die fraglichen Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein flüchtig sind. Deshalb wurde die Untersuchungsmethode hier etwas modificirt.

Die makroskopische Untersuchung der drei Körper  $C_2Cl_4Br_2$  symmetrisch,  $C_2Cl_4Br_2$  unsymmetrisch und  $C_2Br_6$  ergab, dass klare Krystalle beim Erwärmen in einem verschlossenen Glasrohre bei einer bestimmten Temperatur durch und durch trüb wurden und beim Schütteln auch sehr oft in Pulver zerfielen. Bei  $C_2Br_6$  trat ausserdem beim weiteren Erwärmen plötzlich eine lebhaft orange Farbe auf, die beim weiteren Steigern der Temperatur constant blieb. Durch diese vorläufigen Versuche war wahrscheinlich gemacht, dass die beiden Dibromtetrachloräthane mindestens zwei, das  $C_2Br_6$  drei Modificationen besitzt.

Da zur mikroskopischen Untersuchung hinreichend dünne Schichten durch Erstarren aus dem Schmelzflusse nicht zu erhalten waren, so wurde Krystallisation aus einem Lösungsmittel versucht. Als geeignet erwies sich Terpentinöl. Die zu untersuchende Substanz wurde darin in gelinder Wärme gelöst; bei einigermassen langsamem Erkalten eines Tropfens einer

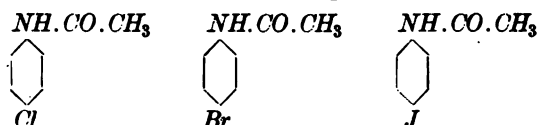


solchen Lösung auf dem Objectträger unter Deckglas wurde die gelöste Substanz in sehr dünnen, brauchbaren Blättchen erhalten. Das überschüssige Terpentinöl liess sich mit Filtrirpapier absaugen. Um das durch die grosse Flüchtigkeit der Krystalle bedingte Wegsublimiren zu verhindern, wurden Deckglas und Objectträger luftdicht mit einander durch Wasserglas verkittet. Auf diese Weise hergestellte Präparate der drei fraglichen Substanzen wurden sodann in der gewöhnlichen Weise in dem mit Asbest umhüllten Metallkasten unter gleichzeitiger Beobachtung im polarisirten Lichte langsam erwärmt.

$C_2Cl_4Br_2$  symm. Die ursprünglichen Blättchen, welche lebhaftere Interferenzfarben zeigten, gingen plötzlich bei einer bestimmten Temperatur in ein Aggregat einer bedeutend schwächer doppeltbrechenden Form über. Die von einem Punkte aus beginnende Umwandlung schritt deutlich verfolgbar weiter; die neue Modification zehrte unter einer sich langsam verschiebenden Grenze die ursprüngliche Form auf. Beim weiteren Erwärmen wurde plötzlich das ganze Krystallaggregat isotrop. Beim Abkühlen traten die Umwandlungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Die erste Umwandlung erfolgte bei  $80^\circ$ , die zweite bei  $108^\circ$ — $109^\circ$ .

$C_2Cl_4Br_2$  unsymm. und  $C_2Br_6$ . Bei diesen beiden Körpern musste die Erwärmung so weit geschehen, dass auch der Wasserglasabschluss theils durch Trübwerden, theils durch entstehende Risse, durch die die Kryställchen fortsublimirten, die Beobachtung erschwerte und schliesslich unmöglich machte. Der Uebergang in eine zweite, schwächer doppeltbrechende Modification liess sich auch bei diesen Körpern noch nachweisen; dagegen war eine kubische Modification wegen der hohen Temperatur nicht mehr zu ermitteln. Dieselbe ist jedoch beim Perbromäthan durch makroskopische Beobachtung mit ziemlicher Sicherheit festgestellt, so dass also nur beim unsymmetrischen Dibromtetrachloräthan der Nachweis der kubischen Modification nicht erbracht ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich als Resultat: Perchloräthan, die beiden Dibromtetrachloräthane und das Perbromäthan bilden eine vollständige isotrimorphe Reihe; die bei gewöhnlicher Temperatur bestehende Modification ist bei allen vier Körpern durch Messung als rhombisch ermittelt; bei einer bestimmten Temperatur findet Umwandlung in eine zweite doppeltbrechende Modification, jedoch mit schwächerer Doppelbrechung, statt. Auch diese Form besteht bei allen vier Substanzen in reinem Zustande. Endlich bei höherer Temperatur findet der Uebergang in eine kubische Modification statt.

**p-Chlor-, p-Brom- und p-Jodacetanilid**

Acetanilid wurde bereits von Lehmann<sup>1)</sup> als dimorph-monotrop erkannt. Beobachtet man geschmolzenes Acetanilid im polarisirten Lichte, so erhält man aus dem unterkühlten Schmelzflusse meist zuerst eine labile Form, die sich beim Abkühlen rasch in eine stabile umwandelt. Die labile Form ist in Krystallen nicht bekannt. Es wäre nun eine wichtige Frage, ob sich diese Dimorphie auch auf die Monohalogenstitutionsproducte des Acetanilids, mit dem Halogen in der p-Stellung, die ja jedenfalls in morphotroper Beziehung zum Acetanilid stehen, ausdehne, ob mit anderen Worten jede der beiden Modificationen wieder eine getrennte morphotrope Reihe liefern könnte. Der zweite Grund, der Veranlassung gab, die drei genannten Körper auf Dimorphie hin zu untersuchen, waren einige Unregelmässigkeiten, die sie in physikalischer und krystallographischer Hinsicht zeigten. p-Chloracetanilid schmilzt bei 179°, p-Bromacetanilid bei 167,5° und die entsprechende Jodverbindung bei 181°. Die Schmelzpunkte steigen oder fallen also nicht regelmässig mit dem Atomgewichte des Halogens, wie doch zu erwarten wäre. Was die Krystallform anlangt, so krystallisirt die Chlorverbindung nach Fels<sup>2)</sup> rhombisch mit einer vollkommenen Spaltbarkeit nach (100). Die Brom-<sup>3)</sup> und die Jodverbindung<sup>4)</sup> dagegen sind monoklin, allerdings mit sehr grosser Annäherung an das rhombische System und mit Winkeln und Axenverhältnissen, die denen des p-Chloracetanilids sehr nahe stehen<sup>5)</sup>. Doch ist die Aehnlichkeit wieder aufgehoben durch eine ganz abweichende Spaltbarkeit. Diese geht beim Brom- und Jodacetanilid nach (304). Es liegt also hier keine Isomorphie der drei Körper vor, die doch mindestens bei der Chlor- und Bromverbindung vorhanden sein sollte.

Die Untersuchung der drei Substanzen geschah in der gewöhnlichen Weise.

**p-Chloracetanilid.** Schmilzt man diese Verbindung unter dem Lehmann'schen Krystallisationsmikroskope, so erstarrt der rasch abgekühlte Schmelzfluss gewöhnlich zu einem radialstrahligen Aggregate doppeltbrechen-

1) Diese Zeitschr. 1885, 10, 9.                      2) Ebenda 1900, 32, 386.

3) Mügge, diese Zeitschr. 1880, 4, 335.

4) Sansoni, diese Zeitschr. 1891, 18, 102.

5) Die krystallographischen Constanten sind:

<i>Cl</i>	$a : b : c = 1,3347 : 1 : 0,6857; \beta = 90^{\circ} 0'$
<i>Br</i>	$a : b : c = 1,3899 : 1 : 0,7221; \beta = 90^{\circ} 19'$
<i>J</i>	$a : b : c = 1,4185 : 1 : 0,7415; \beta = 90^{\circ} 29'$

der Krystalle. Dieselben stellen eine labile Modification dar, die wahrscheinlich monoklin ist. Beim längern Liegen ist nämlich zu beobachten, dass das Aggregat seine Doppelbrechung langsam änderte und sich in eine stabile Modification umwandelte. Die labile Form ist verhältnismässig beständig, und es ist zur besseren Beobachtung der Umwandlungserscheinungen nöthig, die Umwandlung durch Erwärmen zu beschleunigen. Dabei beginnt dann plötzlich von irgend einer Stelle eine Aenderung in der Doppelbrechung und schreitet langsam weiter, bis an Stelle des ursprünglichen radialstrahligen Aggregates ein körniges Gemenge entstanden ist. Man sieht deutlich, wie die Grenze zwischen der labilen und stabilen Form langsam vorwärts schreitet. Unterbricht man die Erwärmung, so steht die Umwandlung oft stille und beide Modificationen bestehen längere Zeit neben einander. Beim weiteren Erwärmen, oft auch von selbst, schreitet die Umwandlung weiter. Eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne war nicht zu beobachten. Chloracetanilid besitzt also zwei Modificationen, eine rhombische stabile und eine wahrscheinlich monokline, die immer labil ist.

p-Brom- und p-Jodacetanilid. Die Resultate, die die Untersuchung dieser beiden Körper giebt, sind ganz ähnliche. Bromacetanilid erstarrt aus dem Schmelzflusse beim raschen Abkühlen oft zu einem radialstrahligen Aggregat, das im parallelen Lichte das schwarze Kreuz der Sphärolithe zeigt. Die dunkeln Arme sind parallel den Schwingungsrichtungen der Nicols; es würde dies auf das rhombische System hindeuten. Diese Form ist jedoch labil; denn noch während des Abkühlens beginnt von irgend einer Stelle aus die Doppelbrechung sich zu ändern. Auch hier ist die Grenze, unter der die beiden Modificationen an einander stossen, deutlich in ihrem Fortschreiten über das Gesichtsfeld zu verfolgen. Schliesslich ist an Stelle der Sphärolithenstructur ein körniges Aggregat einer zweiten stabilen Modification getreten, welche die bekannte monokline Form des p-Bromacetanilids darstellt. Die labile Form ist hier viel unbeständiger als bei der entsprechenden Chlorverbindung. Es tritt immer schon während des Abkühlens Umwandlung ein, und zwar erfolgt dieselbe fast momentan.

p-Jodacetanilid ist in seinem Verhalten vollständig analog. Also besitzen auch diese beiden Körper eine vollständig labile und eine immer stabile Modification; letztere ist monoklin; erstere wahrscheinlich rhombisch.

Wegen der grossen Unbeständigkeit der labilen Form war es nicht möglich, dieselbe in grösseren Mengen oder in Krystallen zu erhalten. Auch die Schmelzpunkte der labilen Modificationen konnten aus demselben Grunde nicht ermittelt werden.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung dürften folgende Deutung für die Beziehung zwischen den drei Körpern als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen. Die drei Verbindungen krystallisiren jede in zwei Modificationen; sie bilden also eine isodimorphe Reihe. Die eine Reihe

ist rhombisch mit Spaltbarkeit nach (100). In der rhombischen Form ist stabil nur das Chloracetanilid bekannt. Die beiden anderen Körper treten in dieser Form nur labil auf. Die zweite Reihe dagegen krystallisiert monoklin, mit Spaltbarkeit nach (304). Stabil treten in dieser die Brom- und Jodverbindung auf, labil die Chlorverbindung. Die beiden Modificationen sind einander sehr nahe stehend in Winkeln und Axenverhältniss. Trotzdem sind wir gezwungen, in Folge der ganz abweichenden Spaltbarkeit, für beide eine ganz verschiedene Structur anzunehmen, weshalb auch eine Erklärung durch pseudosymmetrische Zwillingsbildung ausgeschlossen ist. Die beiden Modificationen stehen jedenfalls in morphotroper Beziehung zu den beiden Formen des Acetanilids, und zwar steht wahrscheinlich wegen der analogen Spaltbarkeit die rhombische Form des Acetanilids mit der rhombischen Form der drei eben untersuchten Körper, ebenso die beiden monoklinen Formen mit einander in Beziehung. Das Auftreten von zwei Modificationen, von denen die eine bei der Chlorverbindung, die andere bei der Brom- und Jodverbindung stabil auftritt, giebt auch eine Erklärung für die unregelmässige Lage der Schmelzpunkte gegen einander. Die Schmelzpunkte gehören immer nur der stabilen Form an, also zwei verschiedenen Reihen. Aus der rhombischen Reihe ist nur der Schmelzpunkt des p-Chloracetanilids bekannt, während der Schmelzpunkt der beiden in dieser Modification labil auftretenden Körper nicht bekannt ist; auf der anderen Seite gehört der bekannte Schmelzpunkt der Brom- und Jodverbindung der monoklinen Reihe an, in der für das p-Chloracetanilid ein Schmelzpunkt nicht bekannt ist.

#### Gruppe der sauren Sulfate und Selenate von $NH_4$ , $K$ , $Tl$ .

Allgemeine Formel:  $(SO_4)_2R_3H$ .

$(SO_4)_2(NH_4)_3H$  wurde von Marignac<sup>1)</sup> und Wyruboff<sup>2)</sup> als monoklin beschrieben. Damit isomorph ist nach denselben Autoren das entsprechende  $K$ -Salz; für das letztere hat Wyruboff gezeigt, dass die scheinbar einfachen Krystalle immer aus Zwillingen aufgebaut sind. Das Thalliumsalz ist nach Stortenbeker<sup>3)</sup> hexagonal. Die drei Salze sind also hiernach nicht, wie erwartet werden könnte, isomorph. Im Folgenden wurden die Salze, mit Einschluss einiger Selenate, einer eingehenden krystallographischen Untersuchung unterworfen und besonders hinsichtlich einer möglichen Polymorphie geprüft.

#### Saures schwefelsaures Ammonium $(SO_4)_2(NH_4)_3H$ .

Spec. Gewicht: 1,834. Gossner.

Gemessen von Marignac (Ann. des Min. 1857, 12, 38), Scacchi

1) Ann. des Min. 1857, 12, 38.

2) Bull. soc. min. franç. 1880, 3, 208; Ref. diese Zeitschr. 8, 624.

3) Rec. trav. chim. Pays-Bas 1902, 21, 87.

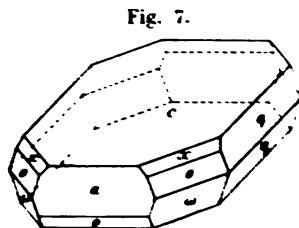
(Mem. Acc. Nap. 1867 (2), 4; und Wyruboff (Bull. de la Soc. miner. de Fr. 1880, 3, 208). Nach Mitscherlich (Pogg. Ann. 1836, 39, 195) entsteht das Salz beim Erkalten einer heiss gesättigten wässerigen Lösung von  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , welche 1 Mol.  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  und 1 Mol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthält.

Monoklin-prismatisch.

$a : b : c = 1,7390 : 1 : 2,6474$ ;  $\beta = 102^\circ 6'$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $x\{113\}$  (Fig. 7).

Dünne Tafeln nach  $c$ . Marignac beobachtete die Combination  $c$ ,  $a$ ,  $q$ ,  $o$ ,  $\omega$ , selten  $x$ ; Wyruboff beobachtete noch  $q$ , nie aber  $x$ . Scacchi, der die Krystallform für rhomboëdrisch hielt, beobachtete oktaëderähnliche Krystalle. Die von mir beobachteten Krystalle waren immer sechsseitige Blättchen, gebildet von der vorherrschenden Form  $c$ , mit den untergeordneten Formen  $a$ ,  $o$ ,  $\omega$ , seltener  $q$ .



Berechnet: Beob. Marignac: Wyruboff:

$o : o = \{111\} : \{1\bar{1}1\} =$	—	*104°56'	104°54'
$c : o = \{001\} : \{111\}$	—	*66 10	66 20
$c : a = \{001\} : \{100\}$	—	*77 54	78 0
$o : a = \{111\} : \{100\}$	57°58'	58 0	—
$a : q = \{100\} : \{011\}$	85 40	—	—
$\omega : \omega = \{11\bar{1}\} : \{1\bar{1}\bar{1}\}$	115 24	115 0	—
$c : \omega = \{001\} : \{11\bar{1}\}$	102 54	103 0	—
$a : \omega = \{100\} : \{11\bar{1}\}$	64 37	64 50	—
$c : q = \{001\} : \{011\}$	68 53	69 0	—
$c : x = \{001\} : \{113\}$	44 59	42 ca.	—
$c : q' = \{001\} : \{101\}$	65 27	—	65 57
$q' : q = \{101\} : \{011\}$	69 58	—	—

Ebene der optischen Axen senkrecht zu  $\{010\}$ . Durch  $\{001\}$  sind die Axenbilder am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar. Spaltbar  $\{001\}$  vollkommen.

Verhalten beim Erwärmen.

Zu diesen Versuchen dienten pseudohexagonale Blättchen, welche die Formen  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{11\bar{1}\}$  zeigten. Erhitzt man ein solches Blättchen, parallel zur Basis, unter gleichzeitiger Beobachtung im polarisirten Lichte, so zerfällt der ursprünglich vollständig einheitliche Krystall ganz allmählich mit steigender Temperatur in lauter Zwillingslamellen. Die einzelnen Lamellen durchschneiden einander unter  $60^\circ$  ca. und stehen senkrecht auf den drei Seitenpaaren des pseudohexagonalen Blättchens. Bei zunehmender Temperatursteigerung wird die Zahl der Lamellen immer grösser, bis allmählich die Platte überhaupt keine Dunkelstellung mehr besitzt; weiterhin entstehen dann Parteen, die in jeder Stellung dunkel bleiben,

bis schliesslich die ganze Platte zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung dunkel erscheint. Stellt man eine monokline Platte zuerst auf dunkel und erwärmt dann, so tritt zuerst Aufhellung und schliesslich wieder Dunkelwerden ein. Führt man die Beobachtung im convergenten Lichte aus, so sieht man das ursprüngliche zweiaxige Bild allmählich verschwinden; bei genügend hoher Erwärmung tritt ein einaxiges Bild senkrecht zur Platte auf, das jetzt bei weiterer Erhöhung der Temperatur bleibt. Die Umwandlung ist gegen  $140^{\circ}$  vollendet. Der Krystall ist dabei vollkommen einheitlich und klar geblieben. Der neue Krystall ist ein einheitliches trigonales Individuum mit negativer Doppelbrechung. Beim Abkühlen tritt der Process umgekehrt ein. In dem dunklen Blättchen entstehen allmählich helle Partien. Der Endzustand ist meistens ein aus Zwillinglamellen bestehender Krystall, doch wird oft auch der ursprüngliche, einheitliche monokline Krystall mit derselben optischen Orientirung zurückerhalten, besonders wenn man die Erwärmung und Abkühlung langsam vor sich gehen lässt.

Im convergenten Lichte sieht man dann beim Abkühlen das Kreuz des einaxigen Bildes sich langsam öffnen und mit dem Grösserwerden des Axenwinkels die Mittellinie sich allmählich gegen die Normale der Platte neigen; in Folge der entstehenden Zwillinglamellirung wird aber die Erscheinung bald undeutlich und kann daher nicht durch alle Zwischenstadien des Ueberganges zu der ursprünglichen Orientirung der Axen verfolgt werden.

Charakteristisch für diese Umwandlung, wenn man die Erscheinung so nennen darf, ist, dass der Krystall vollkommen klar bleibt, auch in dickeren Schichten. Aus einem monoklinen Krystalle, mit den Flächen der Formen  $c$ ,  $a$ ,  $o$  und  $\omega$ , wird beim Erwärmen ein trigonaler Krystall, dessen Flächen in ganz bestimmter Beziehung zu den Flächen des ursprünglichen pseudotrigonalen Krystalls stehen. Beide haben  $c$  als gemeinsame Basis.  $a$  und  $\omega$  bilden ein Rhomboëder; die Flächen von  $o$  bilden einen Theil der Flächen eines zweiten Rhomboëders, das durch die weiteren Flächen der monoklinen Form  $\rho\{10\bar{1}\}$  vervollständigt wird.

Betrachtet man diese Art der Umwandlung im Vergleich zu den Umwandlungserscheinungen, die eine Substanz mit zwei sicher physikalisch verschiedenen Modificationen zeigt, so findet man bedeutende Unterschiede. Erstens bleiben die Krystalle vollständig klar und einheitlich; die Umwandlung erfolgt zwar durch Auftreten zahlreicher Zwillinglamellen, doch ist das Gesamtergebnis ein Krystall mit genau denselben Flächen, die sich bei beiden Formen unter fast denselben Winkeln schneiden. Nur der Grad der Symmetrie, den der bei höherer Temperatur bestehende Körper zeigt, ist ein höherer. Ein zweiter Unterschied besteht in dem Verlaufe der Umwandlung; der Uebergang der monoklinen in die trigonale Form ist ein stetiger. Die Zahl der Zwillinglamellen wächst stetig mit steigender Temperatur; dabei bleibt die Substanz physikalisch immer dieselbe. Deswegen besteht

auch kein physikalischer Unterschied zwischen dem Endzustande, dem vollkommen trigonalen Krystalle, und dem ursprünglichen monoklinen Krystalle.

**Saures schwefelsaures Kali  $SO_4K_2H$ .**

Spec. Gew.: 2.599. Gossner.

Gemessen von Marignac Ann. Min. 1856, 9, 7, Scacchi l. c. S. 159 und Wyruboff Bull. soc. min. fran. 1880, 3, 209. Bildet sich aus einer Lösung von  $SO_4KH$ , nachdem sich neutrales  $SO_4K_2$  abgeschieden hat.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1.769 : 1 : 2.628; \beta = 102^\circ 42'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q\{10\bar{1}\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ , letzteres selten. Marignac beschrieb die Krystalle als einfach-monoklin: er beobachtete theils dünne Tafeln, theils oktoëderähnliche, auch rhomboëderähnliche Krystalle. Scacchi hielt die letzteren für wirkliche Rhomboëder; Wyruboff wies auf Grund der optischen Untersuchung den complicirten Zwillingaufbau nach. Deswegen sind auch die Messungen nicht sehr genau, da insbesondere Krystalle mit einer einheitlichen Basis nicht zu erhalten sind.

	Berechnet:	Beob. Marignac:
$c : a = \{001\} : 100 =$	$77^\circ 19'$	$77^\circ 0'$
$c : q = \{001\} : 10\bar{1} =$	—	$*65 \quad 4$
$c : o = \{001\} : 111 =$	—	$*65 \quad 45$
$c : \omega = \{001\} : 11\bar{1} =$	$77 \quad 7$	$77 \quad 12$
$o : o = 111 : 1\bar{1}\bar{1} =$	—	$*105 \quad 4$
$\omega : \omega = 11\bar{1} : 111 =$	$63 \quad 53$	$64 \quad 0 \text{ ca.}$
$c : q = \{001\} : 011 =$	$68 \quad 41$	$68 \quad 20$
$a : o = \{100\} : 111 =$	$58 \quad 8$	—
$a : q = \{100\} : 011 =$	$85 \quad 25$	—
$a : \omega = \{100\} : 11\bar{1} =$	$65 \quad 44$	—

**Verhalten beim Erwärmen.**

Spaltblättchen parallel der Basis, welche ursprünglich nur drei Sectorenpaare zeigten, zerfallen beim langsamen Erwärmen in zahlreiche Zwillinglamellen. Beim stärkerem Erwärmen hindert jedoch Trübwerden der Krystalle die Beobachtung stark. Deswegen war auch ein einaxiges Bild nicht zu beobachten. Es treten nur wenige klare Flecken auf, die in der Hitze im polarisirten Lichte dunkel blieben und deshalb voraussichtlich einaxig waren. Die Temperatur, bei der vollständige Umwandlung eintritt, liegt sehr hoch; so waren gegen  $200^\circ$  die Krystalle noch nicht einaxig. Beim Abkühlen hellen sich die klar gebliebenen dunkeln Flecken wieder auf und zerfallen in Zwillinglamellen.

### Isomorphe Mischungen von $(SO_4)_2K_3H$ und $(SO_4)_2(NH_4)_3H$ .

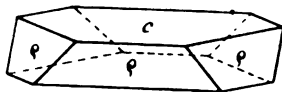
Was beim reinen Kaliumsulfat nicht gelang, nämlich der sichere Nachweis der trigonalen Form, suchte ich durch Mischungen mit dem Ammonsalz zu erreichen. Zu den Mischungsversuchen dienten Lösungen, welche die Salze  $SO_4(NH_4)H$  und  $SO_4KH$  in verschiedenen Mengen enthielten; zum Nachweis der Mischbarkeit diente das spec. Gewicht der abgeschiedenen Krystalle, das in der eingangs beschriebenen Weise bestimmt wurde. Die Krystalle wurden durch langsames Abkühlen der Lösungen erhalten. Es schieden sich hierbei immer zuerst Mischkrystalle der neutralen Salze ab; dann wurden Blättchen von hexagonalem Umriss, mit Zwillingsectoren, oft auch mit complicirterer Zwillingslamellirung, erhalten; es waren dies die gewünschten Mischkrystalle. Die aus einer Lösung abgeschiedenen Krystalle zeigten nur geringe Schwankungen im spec. Gewicht; sie waren also jedes Mal alle von ähnlicher Zusammensetzung. Die aus drei Lösungen erhaltenen Blättchen hatten die spec. Gewichte 2,522; 2,305; 2,229. Die Krystalle vom spec. Gew. 2,229 wurden einer Analyse unterworfen. 0,6354 g Substanz gaben 1,0578 g  $SO_4Ba$ , entsprechend 68,60%  $SO_4$ . Die Zusammensetzung, die natürlich nur als eine Durchschnittszusammensetzung gelten kann, ist also 55,35%  $(SO_4)_2(NH_4)_3H$  und 44,65%  $(SO_4)_2K_3H$ .

Das Verhalten dieser Blättchen beim Erwärmen ist nun vollkommen analog dem des reinen  $(SO_4)_2(NH_4)_3H$ . Die lebhaften Interferenzfarben, die ein Sector ursprünglich zeigte, gingen unter zunehmender Verzwilligung allmählich in grauweiss über, schliesslich blieb das Blättchen zwischen gekreuzten Nicols dunkel. Dabei waren die Krystalle vollständig klar geblieben. Im Konoskop erwiesen sich die Blättchen als optisch einaxig-negativ, mit genau senkrecht austretender optischer Axe. Beim Abkühlen traten die Zwillingslamellen wieder auf. Aus dem Verhalten der Mischkrystalle folgt zugleich, dass auch  $(SO_4)_2K_3H$  in der Wärme einaxig-negativ ist.

### Saures Thallosulfat $(SO_4)_2Th_3H$ .

Zuerst erhalten von Stortenbeker (loc. cit.) in dünnen hexagonalen Blättchen. Messbare Krystalle erhielt ich aus einer warmen, stark schwefelsauren Lösung von Thallosulfat beim langsamen Abkühlen.

Fig. 8.



Trigonal.  $\alpha = 42^\circ 55'$ .

Beobachtete Formen:  $c \{111\}$ ,  $\rho \{110\}$   
(Fig. 8). Perlmutterglänzende Krystalle, dünn-  
tafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : \rho = (111) : (110) =$	—	$65^\circ 4'$
$\rho : \rho = (110) : (101) =$	$103^\circ 26'$	$103^\circ 26'$

Spaltbarkeit nach  $(111)$ ; Doppelbrechung mittelstark; einaxig-negativ.



Auftreten von monoklinen Zwillinglamellen war bei diesem Salze beim Abkühlen auf  $-22^{\circ}$  nicht zu beobachten. Dagegen schieden sich beim Abkühlen einer Lösung auf ca.  $0^{\circ}$  Blättchen mit Sectorenbildung, herrührend von sich durchkreuzenden Drillingen, ab, die sich jedoch beim Herausnehmen aus der Lösung sofort trübten. Also bestehen auch hier Krystalle, die ein zweiaxiges Bild zeigen.

**Saures selenensaures Kali  $\text{SeO}_4\text{K}_3\text{H}$ .**

Topsøe<sup>1</sup> erhielt aus einer Lösung, die auf 1 Mol.  $\text{SeO}_4\text{K}_2$  1 Mol.  $\text{SeO}_4\text{H}_2$  enthielt, dünne Blättchen; er vermuthet für sie die obige Formel, giebt jedoch keine Untersuchung derselben. Ich habe nun nach der Angabe von Topsøe Blättchen erhalten, die nach den Resultaten der krystallographischen Untersuchung völlig analog dem Salz  $(\text{SO}_4)_3\text{K}_3\text{H}$  zusammengesetzt sind. Die Blättchen zeigen pseudohexagonalen Umriss und erweisen sich im polarisirten Lichte als aus drei Sectorenpaaren bestehend; die Sektoren entsprechen monoklinen Zwillingindividuen mit einheitlicher Auslöschung, die in ihrer Anordnung ganz dem monoklinen  $(\text{SO}_4)_3\text{K}_3\text{H}$  entsprechen. Oft besteht auch ein Blättchen aus lauter Zwillinglamellen; dieselben gehören drei Systemen an und schneiden sich unter ca.  $60^{\circ}$ . Manche Partien sind so verzwilligt, dass eine einheitliche Auslöschung überhaupt nicht mehr stattfindet.

Das Verhalten beim Erwärmen ergibt ebenfalls die Zugehörigkeit zur Gruppe der eben beschriebenen Salze. Beobachtet man ein einheitliches Individuum im parallelen Lichte, so treten allmählich zahlreiche Zwillinglamellen auf, die sich mit steigender Temperatur vermehren. Gegen  $75^{\circ}$  tritt Dunkelheit zwischen gekreuzten Nicols ein. Im Konoskop ist genau senkrecht zum Blättchen ein einaxiges Bild zu beobachten; die trigonalen Krystalle besitzen negative Doppelbrechung. Geschieht die Erwärmung rasch, so werden, wie beim Sulfat, die Krystalle meist trüb und undurchsichtig; durch langsames Erwärmen lässt sich dies jedoch vermeiden, und die Krystalle bleiben vollständig klar und durchsichtig. Oft war mikroskopisch das Auftreten der Lamellen nicht sicher zu erkennen; dafür zeigten die Interferenzfarben, die während des Erwärmens auftreten, dass eine stetige Aenderung in dem Objecte vor sich ging. Ein Blättchen, das bei gewöhnlicher Temperatur eine einheitliche rothe Interferenzfarbe zeigte, gab beim Erwärmen der Reihe nach, vollkommen einheitlich, jedoch ohne scharfen Uebergang, die Farben orange, gelb, grün, blau und dann grauweiss, bis das Blättchen schliesslich dunkel blieb. Beim Abkühlen gingen die trigonalen Krystalle wieder in monokline Zwillinge über.

**Saures selenensaures Ammonium  $\text{SeO}_4\text{NH}_4\text{H}$ .**

Aus einer Lösung von 1 Mol.  $\text{SeO}_4\text{NH}_4\text{H}_2$  auf 1 Mol.  $\text{SeO}_4\text{H}_2$  wurden dünne Blättchen erhalten. Die Analyse derselben ergab die Formel  $\text{SeO}_4\text{NH}_4\text{H}$ .

Zwecks einer Analyse wurde die Lösung des Salzes zuerst mit Salzsäure gekocht und die selenige Säure zu Selen mit  $SO_3H_2$  reducirt. 0,5044 g Substanz gaben 0,2302 g Se oder 45,95 % Se; ber. für  $(SeO_4)_2(NH_4)_3H$  46,33 % Se. Messbare Krystalle waren nicht zu erhalten, da die Lösung sehr zur Uebersättigung neigt.

Die Krystalle waren sechseckige Blättchen, perlmutterglänzend, besaßen also eine vollkommene Spaltbarkeit. Im Konoskop erwiesen sie sich als optisch einaxig-negativ. Sie sind hiernach ohne Zweifel in die Reihe der vorher beschriebenen Salze zu stellen und gehören dem trigonalen Systeme an.

Eine Umlagerung in monokline Zwillingslamellen war beim Abkühlen auf  $-22^\circ$  nicht zu beobachten.

Im Vorausgehenden wurde für eine Reihe von isomorphen Substanzen gezeigt, dass dieselben in zwei, durch den Symmetriegrad verschiedenen Formen auftreten; die eine ist monoklin, die andere trigonal. Da von beiden Formen, wenn auch nur bei einem einzigen Körper, Messungen vorliegen, so ist dadurch ein Vergleich derselben ermöglicht. Wir sehen, dass beide Formen einander nicht nur in den Winkeln sehr nahe stehen, sondern dass auch die Flächencombinationen sehr ähnlich sind. Bei  $(SO_4)_2(NH_4)_3H$  wurden hauptsächlich die Formen {004}, {100} und {111} beobachtet, meist noch mit {111}. Beim Thalliumsalz wurden die Formen {111}, {110} beobachtet. Stellt man das Ammonsalz und das Thalliumsalz neben einander, so sieht man, dass {004} des ersteren gleich der trigonalen Basis {111} ist; ebenso {111} + {101} = dem trigonalen {110}, und {100} + {111} = {100}, welches letzteres allerdings nicht beobachtet ist. Die Ähnlichkeit der Winkel ergibt sich aus folgender Zusammenstellung.

$(SO_4)_2Th_3H$		$(SO_4)_2(NH_4)_3H$	$(SO_4)_2K_3H$
$(111):(110) = 65^\circ 4'$	$\left\{ \begin{array}{l} (004):(111) \\ (004):(\bar{1}01) \end{array} \right.$	$= 66^\circ 40'$ 65 27	$65^\circ 45'$ 65 4
$(110):(100) \quad 57 \ 30 \text{ (ber.)}$	$(100):(111)$	57 58	58 8
$(110):(101) \quad 103 \ 36$	$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	104 56	105 4
$(111):(100) \quad 76 \ 53 \text{ (ber.)}$	$\left\{ \begin{array}{l} (004):(100) \\ (004):(\bar{1}\bar{1}1) \end{array} \right.$	77 54 77 9	77 49 77 7

Die beiden Modificationen sind also hiernach einander vollkommen analog und unterscheiden sich nur durch den Symmetriegrad.

Aus dem Verlaufe der Umwandlung, besonders bei  $(SO_4)_2(NH_4)_3H$  und bei  $(SeO_4)_2K_3H$ , hat sich ergeben, dass der Uebergang ein stetiger ist. Bei  $(SO_4)_2(NH_4)_3H$  beginnt die Zwillingslamellirung bei ca.  $50^\circ$  und schreitet mit der Temperatur langsam weiter; steigert man die Temperatur nicht höher, so bleibt auch die Zwillingslamellirung; neue Lamellen treten

nicht auf. Bei jeder Temperatur bestehen die Krystalle aus derselben ursprünglichen monoklinen Substanz, nur der Grad der Verzwillingung ändert sich mit der Temperatur. Die kleinsten Theilchen, an denen die physikalischen Eigenschaften einer Substanz haften, sind also bei jeder Temperatur die gleichen. Trotzdem haben wir es, wenn wir nur den Anfangs- und Endzustand betrachten, mit einheitlichen Krystallen zu thun, die als solche durch ihre Symmetrie wohl charakterisirt sind. Trigonales Thalliumsulfat  $\cdot SO_4 \frac{1}{2} Tl_2H$  bezeichnen wir mit demselben Rechte als trigonal, mit dem wir etwa den Turmalin als trigonal bezeichnen; ebenso liegt die Sache bei einem monoklinen Krystalle des Ammoniumsalzes. Wir haben also hier den Fall, dass eine Substanz in zwei Formen krystallisirt, die krystallographisch als verschieden zu betrachten sind, wenn auch eine grosse Winkelähnlichkeit zwischen ihnen besteht, deren Verschiedenheit sich aber sonst in keiner physikalischen Eigenschaft äussert; es sind vielmehr beide Formen physikalisch vollkommen identisch.

Infolge der physikalischen Identität der beiden Formen ist die Erklärung der Erscheinung durch Polymorphie ausgeschlossen. Scacchi<sup>1</sup> hat bereits einen speciellen Fall von Polymorphie unterschieden und denselben Polysymmetrie genannt: »Polysymmetrie ist die Eigenschaft gewisser Körper, dieselbe Krystallform mit verschiedenem Symmetriegesetz und verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu haben« (z. B. Verschiedenheit in der Löslichkeit). Die Begriffe Polymorphie und Polysymmetrie sind also nach Scacchi nicht wesentlich verschieden, also ist der Ausdruck Polysymmetrie nicht auf die fragliche Erscheinung anwendbar. Ers' Wyrsohoff<sup>2</sup> hat eine gewisse Gruppe von Körpern von den wirklichen polymorphen Substanzen unterschieden. Diese ersteren Körper treten in zwei nur äusserlich verschiedenen Krystallformen auf: die höher symmetrische Form entsteht aus der mit niedrigerer Symmetrie durch Zwillingsbildung. Diese Erscheinung bezeichnet Wyrsohoff mit dem Ausdrucke Pseudosymmetrie. Zu den von Wyrsohoff untersuchten Substanzen gehören besonders Körper mit optischem Drehungsvermögen. Solche Substanzen sind nach der Auffassung von Mallard pseudosymmetrisch und entstehen durch Auflösen aus zweifachen Zwillingsindividuen. Wyrsohoff<sup>3</sup> ist es gelungen, für eine Reihe von solchen Körpern, je nach den Krystallisationsbedingungen, die niedriger symmetrische, zweifache Form nachzuweisen. Als Charakteristikum der Pseudosymmetrie bezeichnet Wyrsohoff, dass bei höherer Temperatur der pseudosymmetrische Körper seine wirkliche

<sup>1</sup> Nach der Uebersetzung von Benoit, *Annales Chim. Phys.* 1864, 17, 33.

<sup>2</sup> Bull. soc. min. France 1884, 12, 277. 1885, 14, 241. Ref. diese Zeitschr. 22, 171.

<sup>3</sup> Ebenda 1885, Ref. diese Zeitschr. 21, 277.

Symmetrie annimmt<sup>1)</sup>. Es tritt also bei höherer Temperatur immer Zerfall in die niedriger symmetrische Form ein.

Die vorliegende Erscheinung hat nun in dem Verlaufe der Umwandlung ohne Zweifel mit den Erscheinungen der Pseudosymmetrie grosse Aehnlichkeit. Lassen wir die Beschränkung von Wyruboff betreffs der Reihenfolge der verschiedenen Formen fallen, so können wir die Bezeichnung Pseudosymmetrie auch für unseren Fall annehmen. Es sei hier bemerkt, dass ganz dieselbe Auffassung wohl auch für die polymorphen Silicowolframate von der allgemeinen Formel  $(12WO_3SiO_2)_3 \cdot 2R_2O_3 \cdot 3 \times 27H_2O$ , wobei  $R = Ce, La, Li^2)$ , Anwendung finden kann. Dieselben sind monoklin, mit pseudotrigonaler Ausbildung, bei höherer Temperatur trigonal; ebenso ist oft Zwillingsbildung vorhanden. Doch giebt hier Wyruboff keine näheren Angaben über das Verhältniss, in dem die beiden Formen zu einander stehen; doch sind die von ihm beschriebenen Erscheinungen ganz analog den bei den Sulfaten beobachteten.

Nach den vorausgehenden Versuchen kann also ein Körper in zwei ganz verschiedenen Formen krystallisieren, die nach den krystallographischen Methoden als einheitliche, wohlcharakterisirte Individuen zu bezeichnen sind, ohne sonst in physikalischer Hinsicht irgend eine Verschiedenheit zu zeigen. Die Ursache, warum im einen Fall ein wirklich trigonaler Krystall, im anderen ein einheitlicher monokliner Krystall entsteht, muss also aus den Gesetzen erklärt werden, nach denen überhaupt ein krystallisiertes Individuum mit bestimmter Symmetrie zu Stande kommt. Man nimmt an, dass ein Krystall aus kleinsten Theilchen, den physikalischen Molekülen, aufgebaut ist; diese Theilchen sind nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet. Die physikalischen Moleküle bestimmen die physikalischen Eigenschaften einer Substanz, Schmelzpunkt, Löslichkeit, spec. Gewicht u. s. w. Im vorliegenden Falle ist nun für beide Formen dieses physikalische Molekül dasselbe; nur die Gruppierung, die sich in dem Grade der Symmetrie äussert, ist verschieden. Mallard hat die Vermuthung angedeutet, dass allgemein ein höher symmetrischer Krystall durch Zwillingsbildung aus niedriger symmetrischen Individuen aufgebaut werden kann. Ich glaube nun, dass diese Ansicht Mallard's einerseits eine Erklärung für unsere fragliche Erscheinung liefert und dass andererseits die hier beobachteten Thatsachen für die Mallard'sche Anschauung über den Krystallbau eine Stütze bieten. Der stetige Uebergang des monoklinen Krystalls durch allmählich sich steigende Verzwillingung in den vollkommen trigonalen Zustand zeigt, wie der Aufbau zweier durch ihre Symmetrie vollkommen verschiedener Krystalle aus einem und demselben physikalischen Molekül

1) l. c. S. 294.

2) Wyruboff, Bull. soc. min. franç. 1896, 19, 219; Ref. diese Zeitsch. 1898, 20, 667.

mit seinen charakteristischen Eigenschaften erfolgen kann. Was andererseits die Mallard'sche Theorie anlangt, so ist für die trigonale Form der Beweis erbracht, dass dieselbe aus ursprünglich monoklinen Individuen durch innige Verzwillingung entstanden ist. Es ist sonach wenigstens der Beweis erbracht, dass die Mallard'sche Theorie auch wirklich praktisch eintreten kann; ob sie allgemein für alle höher symmetrischen Krystalle gilt, ist damit jedoch nicht entschieden. Deswegen soll auch für die im Vorausgehenden beschriebene Erscheinung die von Wyruboff gewählte Bezeichnung beibehalten werden; bei allgemeiner Gültigkeit der Mallard'schen Theorie würde allerdings ein wirklicher Unterschied nicht bestehen zwischen pseudosymmetrischen Körpern und Körpern, bei denen bisher nur eine Symmetrieklasse beobachtet wäre. In beiden Fällen wäre das Charakteristikum des betreffenden Körpers dasselbe, nämlich das ihm eigene physikalische Molekül. Als Definition für einen pseudosymmetrischen Körper ergibt sich hiernach: Pseudosymmetrisch ist ein Körper, bei dem ein und dasselbe physikalische Molekül, welches der Träger der für die Substanz charakteristischen physikalischen Eigenschaften ist, in zwei oder mehreren, nur krystallographisch verschiedenen Formen auftritt. Die Ursache der Pseudosymmetrie liegt in dem verschiedenen Grade der Verzwillingung, in Folge deren aus einem und demselben physikalischen Molekül krystallographisch verschiedene Formen entstehen. Es scheint Regel zu sein, dass bei einem pseudosymmetrischen Körper die verschiedenen Formen grosse Aehnlichkeit in Winkeln und Combination zeigen.

### Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung umfasst die Untersuchung einer Reihe von Körpern, welche in mehreren krystallographisch verschiedenen Formen auftreten. Für die grössere Anzahl derselben hat sich ergeben, dass der Uebergang der verschiedenen Formen in einander discontinuirlich verläuft, verbunden zugleich mit einer Unstetigkeit in den übrigen physikalischen Eigenschaften. Diese Körper gehören zur Gruppe der polymorphen Substanzen. Bei einer zweiten Gruppe dagegen ist der Uebergang ein stetiger; die eine Form entsteht aus der anderen unter mit der Temperatur sich stetig steigender Verzwillingung, woraus sich ergibt, dass auch die beiden Endglieder sich nur in der äusseren krystallographischen Form, nicht aber in sonstigen physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Das Verhältniss solcher Formen zu einander wird nach dem Vorgange von Wyruboff als Pseudosymmetrie bezeichnet. Die Frage nach der Unterscheidung zwischen Polymorphie und Pseudosymmetrie ergab sich in den untersuchten Fällen leicht aus der directen Beobachtung der stetig verlaufenden Umwandlungserscheinungen. Die Beobachtung eines stetigen Verlaufs der Umwandlung ist auch das einzige Mittel, das eine sichere Unterscheidung von

Pseudosymmetrie und Polymorphie gestattet. Ist dieses nicht zu beobachten, so haben wir kein sicheres Mittel, welches die beiden Erscheinungen zu unterscheiden gestattet. Dass die Untersuchung physikalischer Eigenschaften nicht absolut sicher ist, ergibt sich daraus, dass ja auch bei polymorphen Modificationen diese physikalischen Unterschiede so gering sein können, dass sie innerhalb der Fehlergrenze unserer gewöhnlichen Beobachtungsmethoden liegen.

---

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. P. von Groth, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, für das rege Interesse an derselben und für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

---

## IX. Auszüge.

1. J. H. van't Hoff (in Berlin): Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers (Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. Berlin, 1901—1902).

XXI. J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer: Die Bildung von Kainit bei 25° (1901, 424—427).

Aus einer früheren Mittheilung von van't Hoff und v. Euler-Chelpin<sup>1)</sup> hatte sich die durch wiederholte Versuche jetzt sichergestellte Thatsache ergeben, dass die Bodenkörperlösung<sup>2)</sup> von  $KCl$ ,  $MgSO_4$ ,  $6H_2O$ ,  $NaCl$  und Leonit eine höhere Tension aufweist, als die Dissociationsspannung von  $MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot 6H_2O$  bei derselben Temperatur, nämlich 25°. Nun kann ein Hydrat am Boden einer Lösung sich erst dann zersetzen, wenn seine Dissociationstension die Tension der Lösung zu übersteigen beginnt. Dies trifft hier also nicht zu, denn die Dissociationstension ist die kleinere. Also muss die im Tensimeter unter allmählichem Anstiegen sich sehr langsam einstellende Tension obiger Bodenkörperlösung von anderen Bodenkörpern herrühren, als von den ursprünglich eingefüllten, mit anderen Worten, jene Bodenkörperlösung ist eine labile. Es wird erkannt, dass die Lösung an Kaiuit,  $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ , (neben  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) übersättigt ist, der bisher den Autoren entgangen war. Beim Rühren von geeigneten Lösungen scheidet er sich in sechseckigen, wenig charakteristischen Krystallen ab.

Die Autoren ermittelten die Art und Zusammensetzung der Bodenkörperlösungen, die bei 25° neben Kainit und  $NaCl$  coexistiren können. Es sind dies:

- 1)  $MgSO_4 \cdot 7H_2O +$  Leonit.
- 2)  $KCl +$  Leonit.
- 3)  $KCl +$  Carnallit.
- 4) Carnallit +  $MgSO_4 \cdot aq$  (der Wassergehalt ist hier noch nicht sichergestellt).
- 5)  $MgSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot 6H_2O$ .

Die früheren Mittheilungen über die Einengung des Meereswassers bei 25° erleiden durch das Auftreten von Kainit zum Theil gewisse Aenderungen.

XXII. J. H. van't Hoff, W. Hinrichsen und F. Weigert: Gyps und Anhydrit. 2. Der lösliche Anhydrit  $CaSO_4$  (1901, 570—578).

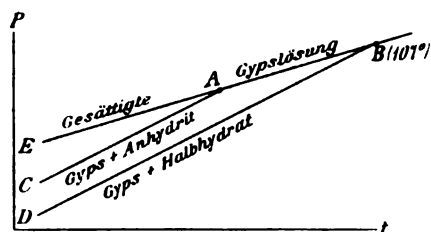
Früher war gefunden worden, dass der Gyps bei 407° sich in  $2CaSO_4 \cdot H_2O$  verwandelt. Entsprechend dem gewöhnlichen Verhalten der Hydrate suchten die Autoren die Bildungstemperatur des  $CaSO_4$  oberhalb 407° und vermutheten

1) Siehe diese Zeitschr. 36, 299.

2) Unter diesem Ausdrücke sei eine gesättigte und mit Bodenkörpern in Berührung befindliche Lösung verstanden.

dieselbe zunächst bei  $163^{\circ}$ , gemäss einer Bemerkung von Le Chatelier, wonach der Gyps bei diesem Punkte eine Verzögerung im Temperaturanstieg anzeigt. Die Autoren konnten diese Verzögerung nicht beobachten und verliessen diese Andeutung auch bald, da sie fanden, dass  $\text{CaSO}_4$  schon unterhalb  $107^{\circ}$  aus dem Gyps entsteht. Dies wurde, wie folgt, festgestellt. Anwesenheit von  $\text{NaCl}$  drückt die Bildungstemperatur von Calciumsulfat-Halbhydrat von  $107^{\circ}$  auf  $76^{\circ}$  herab. Es wurde nun Halbhydrat des Handels durch Wasserzusatz in Gyps verwandelt, dieser mit  $\text{NaCl}$  versetzt und im Dilatometer beobachtet. Die bei  $76^{\circ}$  erwartete Ausdehnung trat ein, aber sie ging unterhalb  $76^{\circ}$  nicht mehr zurück, schritt vielmehr auch noch bei  $50^{\circ}$  weiter. Daraus muss geschlossen werden, dass der Gyps noch vor der Halbhydratbildung eine andere Wasserabspaltung erfährt (die hier die Anhydrithildung ist), während die Halbhydratbildung eine labile Erscheinung ist. Bemerkenswerth ist, dass nicht alle Gypsarten Anhydrit bilden; präcipitirter Gyps z. B. zeigt nur Halbhydratbildung bei  $76^{\circ}$ .

Fig. 4.



Liegt die Bildungstemperatur des Anhydrits tiefer als die des Halbhydrats, so muss die Dissociationstension von (Gyps—Anhydrit) grösser sein als die von (Gyps—Halbhydrat), wie dies aus Fig. 4 hervorgeht.

Eine Bildungstemperatur (Umwandlungstemperatur) ist bekanntlich dadurch gekennzeichnet, dass bei ihr die Tension der gesättigten Lösung (dargestellt durch die Curve  $EAB$ ) gleich wird einer Dissociationstension

(dargestellt durch  $CA$  resp.  $DB$ ). Liegt aber  $A$  (die Bildungstemperatur des Anhydrits) bei einer tieferen Temperatur als die des Halbhydrats ( $B$ ,  $107^{\circ}$ ), so muss die Dissociationstension von Gyps, wenn sich bei Verdampfung dessen Wassers Anhydrit bildet (Curve  $CA$ ), wie aus der Fig. 4 ersichtlich ist, höher liegen als die analoge Curve  $DB$  des Halbhydrats, d. h. die erstere Dissociationstension ist bei gleicher Temperatur grösser als die zweite.

Die Dissociationstensionen von (Gyps—Halbhydrat) waren schon bekannt, es blieb noch die von (Gyps—Anhydrit) zu bestimmen. Unter den verschiedenen Modificationen des Anhydrits musste Auswahl getroffen werden. Geeignet war ein Anhydrit, dargestellt aus präcipitirtem Gyps durch Entwässern unterhalb  $90^{\circ}$  im Vacuum, oder aber der durch einfaches Erhitzen auf  $100^{\circ}$  aus einem Gyps gewonnene, welch letzterer seinerseits aus dem Halbhydrat (Handelsgyps) durch Hydratisirung dargestellt worden war. Die Messungen wurden in einem modificirten Tensimeter vorgenommen. Die Tensionen waren in der That für alle Temperaturen höher als die entsprechenden für Gyps-Halbhydrat, letzteres ist daher ein labiles Gebilde.

Für die Tensionen Gyps-Anhydrit wird eine Formel abgeleitet. Bei der Umwandlungstemperatur von Gyps in Anhydrit muss deren Tension gleich werden der der gesättigten Gypslösung. Mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit vom Gyps wird die Gypslösung als reines Wasser betrachtet, und es ermitteln die Autoren die Umwandlungstemperatur von Gyps in Anhydrit vermittelst einer Extrapolation auf Grund obiger Formel zu etwa  $89^{\circ}$ .

Die Autoren machen darauf aufmerksam, dass das Halbhydrat natürlich nicht auftritt.



XXIII. J. H. van't Hoff, W. Meyerhoffer und Normann Smith: Das Auftreten von Kieserit bei 25°. Abschluss und Zusammenfassung der bei Sättigung an Chlornatrium bei 25° und Anwesenheit der Chloride und Sulfate vom Magnesium und Kalium erhaltenen Resultate (1904, 1034—1044).

Es wurde erkannt, dass die früher entdeckten und beschriebenen Hydrate des  $MgSO_4$ , nämlich das Penta- und Tetrahydrat, labil sind. Dadurch tritt eine wesentliche Vereinfachung der Untersuchungen ein. Die Gleichgewichtsverhältnisse des Complexes ( $MgSO_4; H_2O$ ) sind die folgenden:

Bei  $-3,9^{\circ}$  liegt der kryohydratische Punkt des wasserreichsten Sulfates, des  $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ . Das Dodekahydrat geht bei  $+1,8^{\circ}$  in das (gewöhnliche) Heptahydrat über. (Diese beiden Punkte sind von Cottrell festgestellt worden.) Das Heptahydrat verwandelt sich bei  $48,2^{\circ}$  in das Hexahydrat (van der Heide), welch letzteres zwischen  $67^{\circ}$  und  $68^{\circ}$  in den Kieserit  $MgSO_4 \cdot H_2O$  übergeht. Es gelang jedoch nicht, irgend einen Unterschied zwischen dem natürlichen Kieserit und dem schon früher beschriebenen  $MgSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  festzustellen. Beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln wie  $MgCl_2$  oder  $HNO_3$  geht das Heptahydrat in Producte über, deren Wassergehalt zwischen  $\frac{3}{4}$  und 1 liegt. Nur einmal gelang es Herrn Centnerswer durch Kochen mit  $H_2SO_4$  Kieserit zu erhalten,  $H_2O$  gefunden 13,12%, berechnet 13,08%  $H_2O$ . Auch beim Erhitzen z. B. des Heptahydrates im Luftbade erhält man Wasserwerthe zwischen  $\frac{3}{4}$  und 1. Bei  $65^{\circ}$  erhärtet noch der natürliche Kieserit mit Wasser, während diese Masse bei  $68^{\circ}$  erweicht. Es war nicht möglich andere Temperaturgrenzen zu erhalten,

#### Zusammensetzung der Bodenkörperlösungen bei 25°.

Sättigung an NaCl und	1000 Mol. $H_2O$ enthalten Mol.				
	$Na_2Cl_2$	$K_2Cl_2$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$Na_2SO_4$
O	55½	—	—	—	—
A $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	2½	—	103	—	—
B KCl	44½	19½	—	—	—
C $Na_2SO_4$	51	—	—	—	12½
D $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , Carnallit	1	½	103½	—	—
E KCl, Carnallit	2	5½	70½	—	—
F KCl, Glaserit	44	20	—	—	4½
G $Na_2SO_4$ , Glaserit	44½	10½	—	—	14½
H $Na_2SO_4$ , Astrakanit	46	—	—	16½	3
I $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , Astrakanit	26	—	7	34	—
J $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4	—	67½	12	—
K $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , Kieserit	2½	—	79	9½	—
L $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , Kieserit	1	—	102	5	—
M KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21½	14	—
N KCl, Schönit, Leonit	14	14	37	14½	—
P KCl, Leonit, Kainit	9	9½	47	14½	—
Q KCl, Kainit, Carnallit	2½	6	68	5	—
R Carnallit, Kainit, Kieserit,	½	1	85½	8	—
S $Na_2SO_4$ , Glaserit, Astrakanit	40	8	2	14	8
T Glaserit, Astrakanit, Schönit	27½	10½	16½	18½	—
U Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10½	23	19	—
V Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10½	7½	42	19	—
W Leonit, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	9	7½	45	19½	—
X $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3½	4	65½	13	—
Y $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , Kainit, Kieserit	1½	2	77	10	—
Z Carnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , Kieserit	0	½	100	5	—



Zum Schlusse sei bemerkt, dass seit dem Erscheinen dieser Abhandlung insofern eine Modification obiger paragenetischen Tafel eingetreten ist, als insbesondere der Glaserit sich als eine isomorphe Mischung von  $K_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$  herausgestellt hat.

XXIV. J. H. van't Hoff und F. Weigert: Gyps und Anhydrit.  
3. Der natürliche Anhydrit und dessen Auftreten bei  $25^{\circ}$  (1901, 1140—1148).

Der Anhydrit, der sich bei  $+89^{\circ}$  aus dem Gyps bildet, ist eine lösliche Modification und erhärtet auf Zusatz von Wasser. Bei längerer Berührung mit siedendem Wasser verliert er die Erhärtungsfähigkeit und geht in den natürlichen Anhydrit über. Die von Lacroix beschriebenen, durch Erhitzen von trockenem Gyps dargestellten beiden Anhydritformen sind nach den Autoren nichts als Halbhydrat (hexagonale Plättchen) und löslicher Anhydrit (trikline Nadelchen), dagegen stellen die von Hoppe-Seyler bei  $125^{\circ}$  und von Brauns bei Zimmertemperatur dargestellten Modificationen natürlichen Anhydrit dar, im Einklange mit den Untersuchungen der Verff.

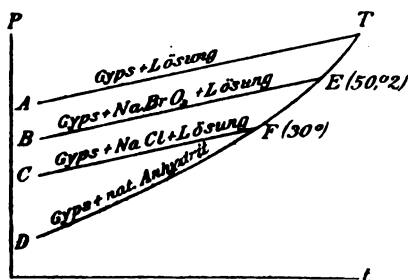
Der natürliche Anhydrit muss als die stabile Modification eine niedrigere Bildungstemperatur haben als der lösliche. Gemäss den Ausführungen und der Figur im Ref. XXII musste also die Dissociationstension von (Gyps — nat. Anhydrit) bei gleicher Temperatur höher sein, als die von (Gyps — lösl. Anhydrit), und die Curve ersterer mithin bei einer tieferen Temperatur die Tensionscurven der gesättigten Gypslösungen schneiden. Wegen der Schwierigkeiten der Dissociationstensionmessungen in der früheren Untersuchung wurde die Tensionscurve (Gyps — nat. Anhydrit) indirect bestimmt.

Bei der gesuchten Umwandlungstemperatur  $T$  müssen die Tensionen der Curve  $AT$  (gesättigte Gypslösung) gleich werden der von  $DFET$  (Dissociationstension von Gyps + nat. Anhydrit). Andererseits drücken Zusätze von festen Stoffen zur Lösung deren Tension herab. So werden die Tensionen der Bodenkörperlösung von Gyps +  $NaBrO_3$  (Curve  $BE$ ) tiefer liegen als  $AT$  und nach dieser — wegen des stark löslichen  $NaCl$  — die der Bodenkörperlösung von Gyps +  $NaCl$  (Curve  $CF$ ). Entsprechend werden auch ihre Schnittpunkte mit der Curve  $DT$  bei tieferen Temperaturen erfolgen, was ja identisch ist mit der bekannten Thatsache, dass Umwandlungstemperaturen, die von Wasserabspaltung begleitet sind, durch Zusatz wasserlöslicher Stoffe herabgedrückt werden. Die Verff. schlagen nun folgenden Weg ein, um  $T$  zu bestimmen:

1. Sie ermittelten dilatometrisch die Umwandlungstemperaturen  $E$  und  $F$ , indem sie die Temperatur aufsuchten, bei der ein Dilatometer, gefüllt mit Gyps + nat. Anhydrit, resp. +  $NaBrO_3$ , resp. +  $NaCl$ , weder eine Ausdehnung noch eine Contraction zeigte. Diese Temperaturen lagen bei  $50,2^{\circ}$  resp.  $30^{\circ}$ .

2. Sie bestimmten die Lage der Curven  $BE$  und  $CF$ , d. h. sie ermittelten die Tensionen der Bodenkörperlösungen von (Gyps +  $NaBrO_3$ ) und (Gyps +  $NaCl$ ). Dadurch erhielten sie die Lage der Punkte  $E$  und  $F$ , d. h. zwei Punkte der Dissociationscurve  $DT$ . Diese Tensionen sind 24 mm Hg für  $F$  ( $30^{\circ}$ ) und 8,33 mm für  $E$  ( $50,2^{\circ}$ ).

Fig. 2.



3. Mit Hilfe einer bekannten thermodynamischen Formel kann nunmehr die Tension zu jeder anderen Temperatur berechnet werden, d. h. man kann die ganze Curve  $DT$  construiren. Ihr Schnittpunkt mit der (bekannten) Curve  $AT$  giebt den Punkt  $T$ , der auf diese Weise zu  $66^{\circ}$  ermittelt wird. Also ist jeder Gyps oberhalb  $66^{\circ}$  instabil, und zwar in Bezug auf den natürlichen Anhydrit.

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich für jede Temperatur die Dissociationstension  $p$  berechnen. Die Bedeutung der Kenntniss dieser Tensionen liegt darin, dass alle calciumsulfathaltigen Lösungen, deren Tension bei irgend einer Temperatur  $t$  kleiner ist, als die zu dieser Temperatur gehörige Dissociationstension  $p$ , bei isothermischer Einengung natürlichen Anhydrit ausscheiden lassen, im umgekehrten Falle aber Gyps. So zeigen die Autoren, dass bei der Einengung des Meerwassers bei  $25^{\circ}$ , nach erfolgter Ausscheidung von  $NaCl$ , die Tension bereits unter 17,2 mm Hg gesunken ist, welches der Dissociationsdruck bei  $25^{\circ}$  ist. Demgemäss muss eine solche Lösung in Uebereinstimmung mit dem Naturbefunde Anhydrit ausscheiden.

Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Umwandlungserscheinungen vom Gyps.

I. Bildung von natürlichem Anhydrit:

- a) ohne Zusatz bei  $66^{\circ}$ ,
- b) bei Anwesenheit von  $NaBrO_3$  bei  $50,2^{\circ}$ ,
- c) - - - -  $NaCl$  -  $30^{\circ}$ .

II. Bildung von löslichem Anhydrit:

- a) ohne Zusatz bei  $89^{\circ}$ ,
- b) bei Anwesenheit von  $NaCl$  bei  $65^{\circ}$ .

III. Bildung von Halbhydrat:

- a) ohne Zusatz im geschlossenen Rohre bei  $107^{\circ}$ ,
- b) - - - offenen Rohre durch Sieden des Gypses bei  $101,5^{\circ}$ ,
- c) bei Anwesenheit von  $NaCl$  bei  $76^{\circ}$ ,
- d) - - -  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  bei  $11^{\circ}$ .

XXV. J. H. van't Hoff, W. Meyerhoffer und F. G. Cottrell: Die Bildung von Langbeinit und deren untere Temperaturgrenze in den Salzlagern bei  $37^{\circ}$  (1902, 276—282).

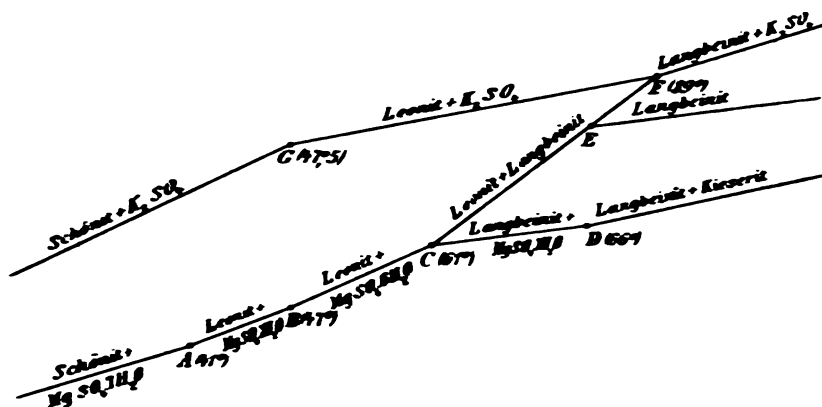
Das früher von van't Hoff und Kassatkin entdeckte Salz  $K_2SO_4 \cdot 4MgSO_4 \cdot 5H_2O$  erweist sich als labil und seine Bodenkörperlösungen stets übersättigt in Bezug auf den Langbeinit  $KSO_4 \cdot 2MgSO_4$ . Die auf Grund früherer und der vorliegenden Untersuchung festgestellten stabilen Gleichgewichte zwischen  $K_2SO_4 + MgSO_4 + H_2O$  sind nunmehr in der Fig. 3 auf S. 175 wiedergegeben<sup>1)</sup>.

Die Curven bedeuten Löslichkeitscurven, gesättigt an den beigeschriebenen Bodenkörpern. Die Punkte  $A$  etc. sind Umwandlungstemperaturen. Leonit + Hexahydrat gehen bei  $64^{\circ}C$ . in Langbeinit über. Je nach dem Ueberwiegen von Leonit oder Hexahydrat geräth man dann auf Curve  $CEF$  oder auf Curve  $CD$ . Neben Langbeinit verwandelt sich Leonit bei  $89^{\circ} (F)$  in Langbeinit +  $K_2SO_4$ . Dasselbe gilt vom Leonit, falls  $K_2SO_4$  dabei ist, Curve  $GF$ . Eine reine Bodenkörperlösung von Langbeinit ist erst oberhalb  $E$  möglich, doch ist dieser Punkt nicht genau festgestellt worden, desgleichen ist Punkt  $D$  ( $66^{\circ}$ ) nur schätzungsweise ermittelt.

1) Zwischen  $C$  ( $64^{\circ}$ ) und  $D$  ( $66^{\circ}$ ) lies:  $\rightarrow MgSO_4 \cdot 6H_2O \leftarrow$  statt  $\rightarrow 7H_2O \leftarrow$ .

Bemerkenswerth sind die Verzögerungserscheinungen beim Langbeinit. Obwohl Leonit schon bei  $89^\circ$  in Langbeinit +  $K_2SO_4$  übergehen sollte, bildet sich niemals Langbeinit (leicht kenntlich an den schwerlöslichen tetraëdrischen Kristallen), falls Leonit bloss auf  $100^\circ$  erhitzt wird, oder wenn eine Leonitlösung bei  $100^\circ$  eingedampft wird. Beim raschen Eindampfen scheidet sich auch dann

Fig. 3.



Die Gleichgewichtsverhältnisse von Schönit, Leonit, Langbeinit.

noch Leonit aus, wenn selbst Langbeinit bereits am Boden liegt. Um Langbeinit zu erhalten, muss man Leonit längere Zeit auf  $120^\circ$  erhitzen. Einmal eingeleitet, schreitet die Umwandlung auch weiter fort. Diese hartnäckigen Verzögerungserscheinungen geben den Grund ab, weshalb die Existenz des Langbeinit von früheren Bearbeitern dieses Gebietes von der Heide übersehen worden ist.

Schliesslich wird die tiefste Bildungstemperatur des Langbeinit gesucht. Falls Kainit und  $NaCl$  anwesend sind, wird die Bildung von Langbeinit aus Hexahydrat + Leonit von  $61^\circ$  auf  $37^\circ$  herabgedrückt. Dieses tensimetrisch erhaltene Resultat weist jedenfalls darauf hin, dass dort, wo in den Salzlageren Langbeinit auftritt, bei dessen Bildung aus wässriger Lösung eine höhere Temperatur als  $37^\circ$  geherrscht haben muss.

XXVI. J. H. van't Hoff und A. o'Farrelly: Die Bildung von Löweit und deren untere Temperaturgrenze bei  $43^\circ$  1902, 370—375.

Der Löweit  $2MgSO_4 \cdot 2Na_2SO_4 \cdot 5H_2O$ <sup>1</sup> bildet sich aus dem Astrakanit  $MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$  bei  $71^\circ$ . Die Autoren bestimmen die Dissociationstension Astrakanit-Löweit für verschiedene Temperaturen, und berechnen daraus die Hydrationswärme, die mit der hierauf experimentell ermittelten genügend übereinstimmt, 3305 Cal. statt 3271 Cal. gefunden pro kg Mol.  $H_2O$ . Schliesslich ermitteln die Verff. die niedrigste Bildungstemperatur des Löweits. Anwesenheit von  $NaCl$ , Leonit,  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  drückt die Umwandlung von Astrakanit in Löweit von  $71^\circ$  auf  $43^\circ$  herunter. Also müssen bei der Bildung von Löweit aus wässrigen Lösungen Temperaturen über  $43^\circ$  geherrscht haben.

<sup>1</sup> In der Abhandlung ist  $3H_2O$  angegeben. Seither ist die Analyse richtig gestellt worden. Ref.

XXVII. J. H. van't Hoff und G. Bruni: Die künstliche Darstellung von Pinnoit (1902, 805—807).

Geleitet von dem Auftreten des Boracits  $6MgO \cdot 8B_2O_3 \cdot MgCl_2$  in der Carnallitregion suchten die Verff. dieses Mineral aus Lösungen darzustellen, die an Carnallit gesättigt waren. Hierbei erhielten sie zwar nicht dieses Salz, wohl aber den Pinnoit  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ .

Magnesia alba oder  $MgCO_3$  (im Ueberschuss) gaben mit Borsäure nur das saure Salz  $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ .

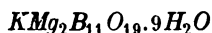
Wöhler resp. Laurent hatten durch doppelte Zersetzung von  $Mg(NO_3)_2$  und Borax erhalten  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$  resp.  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ .

Die Verff. setzten  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  mit Borax um, und erhielten sogleich ein amorphes  $Mg$ -Borat, dessen Analyse mit Wöhler's Zahlen übereinstimmte. Beim Eindampfen des Filtrates erhielten sie ein saures Salz:  $3MgO \cdot 4B_2O_3 \cdot 11H_2O$ .

Dieses Salz, mit einer concentrirten Lösung von  $MgCl_2$  auf dem Wasserbade nach Einimpfung mit Pinnoit erwärmt, gab nach zwei Tagen feine Nadeln, die sich als Pinnoit erwiesen. Die vereinfachte Darstellung ist folgende: 400 g Borax, 450 g  $H_2O$ , 53 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  wurden zusammengebracht, auf dem Wasserbade 70 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  zugesetzt und 70 g  $H_2O$  verdampft. Hierauf Einimpfen mit Pinnoit, und im abgeschlossenen Gefässe bei  $100^\circ$  digerirt. Nach fünf Tagen ist der Pinnoit fertig und zwar in gut ausgebildeten Nadelbüscheln.

XXVIII. J. H. van't Hoff: Die künstliche Darstellung von Kaliborit (1902, 1008—1012).

Der Kaliborit<sup>1)</sup> findet sich in den Salzlagern neben Kainit und Pinnoit. Demgemäss behandelte Verf. den Pinnoit mit einer bestimmten an Kainit gesättigten Lösung. Im Dilatometer erhielt er unter Contraction bei  $100^\circ$  eine neue Verbindung in wenig charakteristischen Formen. Später fand es Verf. vortheilhafter, nicht erst Pinnoit herzustellen, sondern einem Gemenge, aus dem solcher entstehen kann,  $KCl$  zuzusetzen. Dadurch vermeidet man die Entstehung des Zwischenproductes (Pinnoit), das einmal gebildet der weiteren Verwandlung häufig grossen Widerstand entgegensetzt. Für die Synthese von Mineralien, die Umwandlungsproducte anderer sind, wird dieser Hinweis vielleicht von Werth sein. Die schliessliche Darstellung war folgende: 30 g Borsäure werden in höchstens 300 g  $H_2O$  warm gelöst und mit  $Mg(OH)_2$  oder Magnesia alba abgestumpft, wodurch eine Lösung des sauren Borats  $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$  entsteht, welche nach Filtriren auf 75 g eingeengt wird. Dazu zugesetzt eine Lösung aus 3,6 g Kali + 40 g  $B_2O_3$  + 30 g  $H_2O$ . Auf  $100^\circ$  erhitzt, unter Umrühren zur Vermeidung von Krustenbildung, entsteht nach einigen Tagen etwa 13 g schneeweisser Kaliborit, der abgezogen, mit 50 %, hernach mit gewöhnlichem Alkohol gewaschen und dann getrocknet wird. Krystallform wenig charakteristisch. Die Formel ist



und stimmt am besten mit der ersten Formel von Feit.

In der Kälte liefern Pinnoit und  $KCl$ -Lösung ein anderes Kalimagnesiumborat in wohl ausgebildeten Rhomben von einer wesentlich verschiedenen Zusammensetzung.

1) Nach Feit, Milch und Lüdecke (s. diese Zeitschr. 24, 625).

**XXIX. J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer: Die Temperatur der Hartsalzbildung (1902, 1106—1109).**

Die Verff. wurden durch Herrn Schwab auf das Vorkommen von sogen. Hartsalz aufmerksam gemacht, einem Gemenge von  $KCl + MgSO_4 \cdot H_2O + NaCl$ . Nun können nach der S. 172 gegebenen paragenetischen Tafel  $KCl$  und  $MgSO_4 \cdot aq$  neben einander bei  $25^\circ$  nicht existiren, also muss das Hartsalz, nach den Anschauungen der Verff., sich bei einer anderen (höheren) Temperatur aus den Mutterlaugen ausgeschieden haben. Nach der Ansicht einiger Forscher ist das Hartsalz ein secundäres Product, gebildet durch Einwirkung von Tageswässern auf Carnallit + Kieserit +  $NaCl$ , wodurch dem Carnallit das  $MgCl_2$  entzogen worden ist. Die Verff. machen jedoch darauf aufmerksam, dass die paragenetische Tafel sowohl für primäre als secundäre Bildungen gültig ist, sofern nur die Zeit dazu ausreicht, dass sich die endgültigen Gleichgewichtszustände einstellen. Man kann sich vorstellen, dass rasches Durchfliessen von Wasser durch ein Gemenge von Carnallit + Kieserit +  $NaCl$  Hartsalz entstehen lässt. Bei längerer Einwirkung muss jedoch der stabile Kainit resultiren.

Um nun die Temperatur zu finden, bei der der Kainit in Kieserit +  $KCl$  zerfällt, wurde ein Dilatometer mit Kainit + Carnallit beschickt. Es ergab sich eine auffallend hohe, zwischen  $70—80^\circ$  liegende Umwandlungstemperatur. Jedoch zeigten auch geschlossene Röhrchen, die obige Gemische mit Paraffin bedeckt enthielten, erst bei  $80^\circ$  Erweichung und bei  $45^\circ$  deutliche Abhärtung. Entscheidung brachte ein Rührversuch. Bei  $70^\circ$  wurde ein Gemenge von Kieserit +  $KCl$  + Carnallit mit Lösung längere Zeit gerührt. Die Lösung verdickte mehr und mehr und bildete schliesslich Kainit. Andererseits liess ein Gemenge von Kainit + Carnallit +  $KCl$ , bei  $70^\circ$  neben Lösung gerührt, den Kainit völlig ungeändert.

Mittelst eines tensimetrischen Versuches wurde schliesslich die gesuchte Zerfalltemperatur des Kainits in Kieserit +  $KCl$  bei Anwesenheit von Carnallit +  $NaCl$  zu  $72^\circ$  ermittelt.

Ref.: W. Meyerhoffer.

**2. S. L. Penfield (in New Haven, Conn.): Lösung von krystallographischen Aufgaben mittels graphischer Methoden, auf Grund sphärischer und ebener Trigonometrie (Am. Journ. Sc. 1902 (4), 14, 249—284).**

In einer früheren Mittheilung (diese Zeitschr. 35, 1 f.) hat der Verf. die Principien entwickelt, auf denen die graphische Lösung von Aufgaben der sphärischen Trigonometrie beruht. In vorliegender Abhandlung beschreibt Derselbe verschiedene graphische Methoden, welche einerseits sehr geeignet erscheinen, als wesentliches Hilfsmittel für den Anfangsunterricht in der Krystallographie zu dienen, welche aber auch andererseits zur Auflösung von complicirten Aufgaben der Krystallographie benutzt werden können. Diese Methoden beruhen hauptsächlich auf der stereographischen Projection.

Bei dem Studium der Krystalle sind, wenn alle nöthigen Messungen gemacht sind und das Krystalssystem bestimmt ist, folgende Operationen auszuführen:

1. Es müssen die Symbole der einzelnen beobachteten Formen bestimmt werden.
2. Aus bestimmten ausgewählten Grundmessungen muss das Axenverhältniss aufgestellt werden.
3. Auf Grund der Fundamentalwinkel muss eine Reihe von Flächenwinkeln berechnet werden.

Für die Lösung der ersten Aufgabe genügen graphische Methoden vollständig, besonders wenn man bedenkt, dass wegen der zahlreichen Unvollkommenheiten der Krystalle die besten Messungen mitunter Werthe ergeben, welche nur angenähert richtig sind. Die beiden anderen Aufgaben beruhen im Allgemeinen auf numerischer Berechnung, wenn man nicht die von Fedorow angegebenen Methoden (diese Zeitschr. 32, 464) benutzen will. Graphische Methoden jedoch liefern ein Hilfsmittel, das zur Prüfung der numerischen Rechnung sehr geeignet ist. Bei den im Folgenden beschriebenen Methoden, welche auf ebene und sphärische Trigonometrie gegründet sind und keinerlei Rechnung erfordern, bedient sich der Verf. folgender, zum Theil schon in der früheren Arbeit beschriebenen Hilfsmittel:

1. Zeichnenblätter, auf welche der getheilte Kreis und die stereographischen Scaln gedruckt sind.
2. Die stereographischen Transporteure zum Zeichnen und Messen.
3. Ein Stangenzirkel.
4. Ein Kreislineal (für sehr flache Kreisbögen).
5. Zwei Winkel und sonstige Zeichneninstrumente, mitinbegriffen eine sehr spitze Nadel und harte Bleistifte.

Die allgemeinen Verhältnisse werden an einem Krystalle des triklinen Systems, dem Rhodonit, entwickelt. Die Aufgabe, die hier gelöst werden soll, ist folgende:

Von einem Rhodonitkrystalle (Fig. 1) sind durch Messung ermittelt die Winkel:

$\angle(ab)$ oder $\angle(100):(010)$	$= 94^{\circ}26'$
$\angle(ac)$ - $\angle(100):(001)$	$72\ 36\ 30''$
$\angle(bc)$ - $\angle(010):(001)$	$78\ 42\ 30$
$\angle(ap)$ - $\angle(100):(111)$	$56\ 49$
$\angle(cp)$ - $\angle(001):(111)$	$29\ 49$

Man soll **graphisch** die Länge der Axen  $a, b, c$  und die Axenwinkel  $\alpha, \beta, \gamma$  finden, wobei angenommen wird, dass  $b$  gleich der Einheit ist.

Fig. 1.

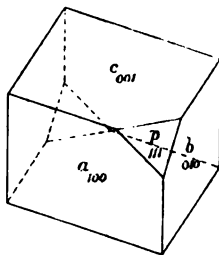
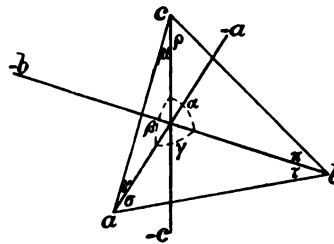


Fig. 2.



Die Winkel  $\alpha, \pi, \rho$  in Fig. 2 sind die Winkel eines ebenen Dreieckes mit den Axen  $b$  und  $c$  als Seiten; ebenso sind  $\beta, \mu$  und  $\nu$  die Winkel eines ebenen Dreieckes mit den Axen  $a$  und  $c$  als Seiten; ferner sind  $\gamma, \sigma$  und  $\tau$  die Winkel eines ebenen Dreieckes mit den Axen  $a$  und  $b$  als Seiten.

Kann man also in dem ebenen Dreiecke mit den Winkeln  $\alpha, \pi$  und  $\rho$  zwei von diesen Winkeln ermitteln, so findet man, da die Länge der Axe  $b$



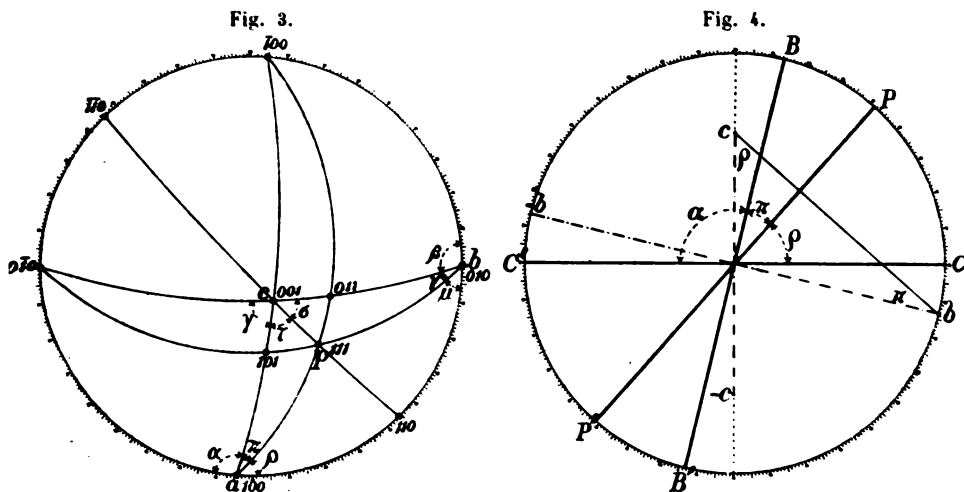
gleich der Einheit angenommen ist, die Axe  $c$ , ebenso aus dem Dreiecke mit den Winkeln  $\gamma$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$  die Axe  $a$ .

Wie man diese Winkel graphisch ermitteln kann, ergibt sich aus Fig. 3. Nach den obigen Messungen trägt man die Pole der Flächen  $a(100)$ ,  $b(010)$ ,  $c(001)$ ,  $p(111)$  (Fig. 1) in das Netz der stereographischen Projection in Fig. 3 ein. Durch die Pole werden die Hauptzonen gezogen. Die Winkel  $\alpha$ ,  $\pi$  und  $\rho$ , welche am Schnittpunkte der grössten Kreise am Pole  $a$  gebildet werden (Fig. 3), sind identisch mit den Winkeln  $\alpha$ ,  $\pi$  und  $\rho$  in Fig. 2; dasselbe gilt für die Winkel  $\beta$ ,  $\mu$  und  $\nu$ ;  $\gamma$ ,  $\sigma$  und  $\tau$ .

Das Pinakoid  $a$  (Fig. 1) ist parallel den Axen  $b$  und  $c$ ; die Normale zu  $a$  ist also senkrecht zur Ebene dieser Axen. Wenn wir also auf die Axen  $b$  und  $c$  eines triklinen Krystalles in der Richtung der Normalen auf die Ebene  $a(100)$  sehen, so ergeben sich die Beziehungen, welche Fig. 4 zeigt (wenn die Axen genau innerhalb der Kugel orientirt sind und der Standpunkt hinreichend weit entfernt ist, um den Eindruck der orthographischen Projection zu machen). Der äussere Kreis stellt die begrenzende Oberfläche der gedachten Kugel dar; die Axen  $b$  und  $c$  sieht man innerhalb der Kugel in ihrer wahren Länge und unter ihrem wahren Winkel:

$$\alpha = 103^\circ 48', \quad b : c = 1,00 : 0,621.$$

Die Normalen zu allen Krystallflächen, welche der Axe  $c$  parallel gehen, liegen in einer Ebene, welche rechtwinklig zur Axe  $c$  steht, eine Ebene, welche in der orthographischen Projection durch die Gerade  $CC'$  dargestellt wird. Aehnlich liegen alle Normalen zu den Flächen, welche der Axe  $b$  parallel laufen, in einer Ebene, welche durch die Gerade  $BB'$  dargestellt wird. Da die Ebenen, welche in Fig. 4 durch  $CC'$  und  $BB'$  dargestellt sind, beziehungsweise rechtwinklig auf den Axen  $b$  und  $c$  stehen, so bilden sie miteinander einen Winkel,

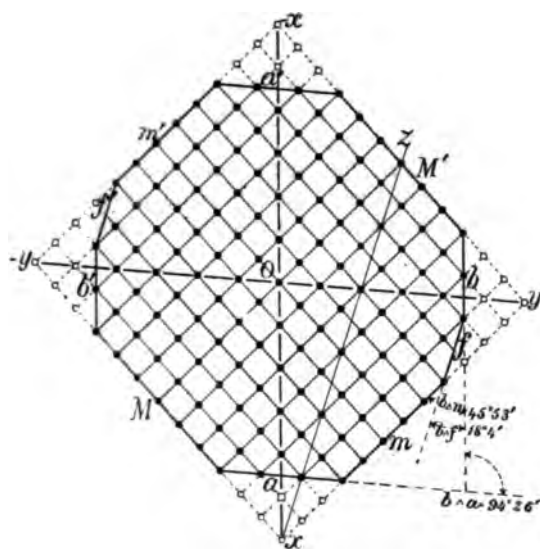


der gleich dem Axenwinkel  $\alpha$  ist. Alle Formen, welche die Axen  $b$  und  $c$  so schneiden, dass die abgeschnittenen Strecken gleich sind dem Grundwerthe der Axen, welche also die Richtung ihres Durchschnittes, dargestellt durch die Gerade  $bc$  (Fig. 4), haben, würden ihre Normalen in einer Ebene haben, die rechtwinklig zur Richtung  $bc$  steht. Wenn man diese Ebene in orthographischer

Projection sieht, so wird sie durch die Gerade  $PP'$  dargestellt; wie aus der Construction hervorgeht, bilden die Ebenen  $BB'$  und  $PP'$  mit einander einen Winkel, der gleich dem Winkel  $\pi$  ist. Ebenso bilden die Ebenen  $CC'$  und  $PP'$  miteinander den Winkel  $\varrho$ . Daher können die Winkel, welche von den Ebenen gebildet werden, in denen die Normalen liegen, — sie werden dargestellt durch  $CC'$ ,  $BB'$  und  $PP'$  in Fig. 4 —, der stereographischen Projection in Fig. 3 bei  $a$  entnommen werden, indem eine Gerade von  $a$  nach dem Centrum der Kugel die gemeinsame Schnittlinie der drei Ebenen ist. Ebenso kann gezeigt werden, dass an den Polen  $b$  und  $c$  in Fig. 3, wo die Normalen auf dem Pina-koid  $(010)$  und auf der Basis  $(001)$  die Kugel schneiden, die ebenen Winkel  $\beta$ ,  $\mu$  und  $\nu$ ; und  $\gamma$ ,  $\sigma$  und  $\tau$  der Fig. 2 auftreten.

Ein weiteres Princip, das zur Lösung vieler Aufgaben herangezogen werden kann, gründet sich auf die »Cotangenten- und Tangenten-Relation«. Fig. 5 stellt eine regelmässige Punktanordnung dar, welche die Winkel der prismatischen Zone des Rhodonits bedingt. Die Formen, angedeutet durch die stark gezeichnete Begrenzungslinie der Figur, sind die Ebenen  $a(100)$ ,  $b(010)$ ,  $m(110)$ ,  $M(\bar{1}\bar{1}0)$ ,  $f(130)$ , wie man

Fig. 5.



sie in orthographischer Projection sieht. Fig. 5 ist die orthographische Projection in Richtung der verticalen Axe des Krystalles. Da der Rhodonit triklin ist, so sind die Geraden  $x$ ,  $-x$ ,  $y$ ,  $-y$  nicht die wahren krystallographischen Axen  $a$  und  $b$ , sondern ihre etwas verkürzten orthographischen Projectionen. Trotz dieser Verkürzungen sind jedoch für alle Zwecke der Berechnung in der betrachteten Zone die Geraden  $x$ ,  $-x$  und  $y$ ,  $-y$  Beziehungsgerade, für welche das Gesetz der rationalen Indices gilt, wie für die wirklichen Krystallaxen. Der Winkel zwischen  $x$ ,  $-x$  und  $y$ ,  $-y$  ist bestimmt

durch die Messung von  $b(010)$  gegen  $a(100)$ , und die Winkel einer dritten Form  $m(110)$  geben die relativen Längen der Beziehungsgeraden  $Ox$  und  $Oy$ . Jede vierte Fläche in der Zone muss also, auf  $Ox$  und  $Oy$  bezogen, eine Neigung haben, die mit dem Grundgesetze der rationalen Indices übereinstimmt. So ist z. B. in Fig. 5 die Fläche  $f$  parallel zur Geraden  $xz$ , welche die Beziehungsgerade  $Oy$  in  $\frac{1}{3}$  ihrer Länge schneidet; es ist das Symbol von  $f(130)$ , und der Winkel von  $b$  gegen  $f$  ist ganz abhängig von den zwei Winkeln  $b$  gegen  $a$  und  $b$  gegen  $m$ .

Wenn man daher die Symbole und die Winkel von drei Flächen in einer Zone kennt, so kann man den Winkel einer vierten Fläche finden, wenn ihr Symbol gegeben ist, oder man kann ihre Symbole bestimmen, wenn ihr Winkel gegeben ist.

An einem Rhodonitkrystalle seien zwei Winkel gemessen:

$$\begin{aligned} b \text{ gegen } a &= 94^{\circ} 26' \\ b - m &= 45^{\circ} 53' \end{aligned}$$

Die Pole (010), (100), (110) zeichnen wir in den getheilten Kreis ein (Fig. 6). Parallel zu den Flächen  $b$  bzw.  $a$  ziehen wir durch den Mittelpunkt

die Beziehungsgeraden  $x$ ,  $-x$  und  $y$ ,  $-y$ . Dann zieht man eine Gerade parallel zur Fläche  $m$  (rechtwinkelig zur Normalen von  $m$ ), indem man eine Gerade von  $x$  nach dem Punkte führt, der auf dem getheilten Kreise  $94^{\circ} 46'$  von  $-x$  entfernt ist (der doppelte Winkel  $b$  gegen  $m$ ,  $45^{\circ} 53'$ ). Diese Gerade bestimmt einen Punkt  $y$  auf der zweiten Beziehungsgeraden und legt das Verhältniss  $Ox$  zu  $Oy$  fest. Das Gesetz der rationalen Indices verlangt, dass alle Flächen in der betrachteten Zone die zwei Beziehungsgeraden in Vielfachen oder Bruchtheilen

von  $x$  und  $y$  schneiden müssen. In Fig. 6 ist der Winkel  $b$  gegen  $f = 48^{\circ} 4'$ ; zieht man eine Gerade von  $x$  nach dem Punkte  $36^{\circ} 8' (= 2 \cdot 48^{\circ} 4')$  auf der Peripherie, so findet man, dass sie bei  $\frac{1}{2}y$  schneidet; das Symbol der Fläche ist also (130).

Es können Fälle eintreten, dass man Messungen von drei bekannten Formen erhalten kann, z. B.  $b$ ,  $f$  und  $m$  (Fig. 6); es sei die Aufgabe, den Winkel einer vierten Form  $a$  (100) zu finden, welche entweder fehlt oder so mangelhaft ausgebildet ist, dass eine genaue Messung nicht gemacht werden kann. Um diese Aufgabe zu lösen, ziehe man die Gerade  $x$ ,  $-x$  parallel zu  $b$ , und von  $x$  aus, ziehe man Gerade parallel zu  $f$  und  $m$ . Die Richtung von  $a$  wird dann gefunden, indem man eine Gerade durch den Mittelpunkt führt, welche von den soeben construirten Geraden im Verhältniss  $\frac{1}{3} : 4$  geschnitten wird.

Einfacher wird das Verfahren, wenn sich die Axen rechtwinkelig schneiden: Figg. 7, 8 und 9. Fig. 7 stellt die drei Axen dar, welche sich bei  $O$  rechtwinkelig schneiden, und die Schnittpunkte mit einer Pyramidenfläche  $abc$  in schiefer Projection.

$Ox$  ist rechtwinkelig zur verticalen Axe und zur Kante  $ab$ ; sie ist die Basislinie des Dreieckes  $cOx$ ; Winkel  $cxO$  in diesem Dreiecke misst die Schiefe der Pyramide. In Fig. 8 ist dieses Dreieck  $cOx$  für sich gezeichnet. Aus der

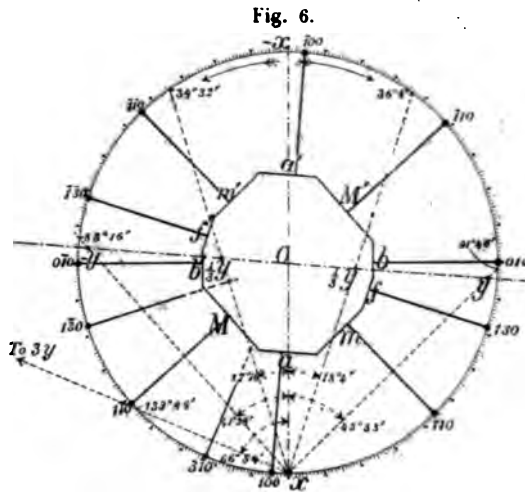


Fig. 6.

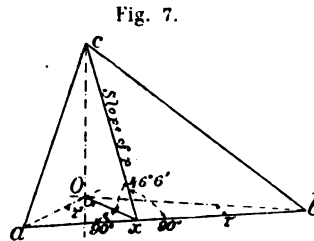


Fig. 7.

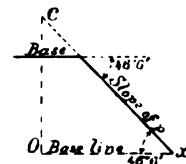


Fig. 8.



niss auf der ersten und zweiten Axe  $\frac{1}{2}a : a$ , und die Indices des Poles sind (310). Der Flächenwinkel des Tetrakishexaëders ergab sich zu  $25^{\circ}50'$  (der theoretische Werth ist  $25^{\circ}50'$ ), indem mit dem Kleinkreistransporteur die Entfernung von (310) und (301) gemessen wurde.

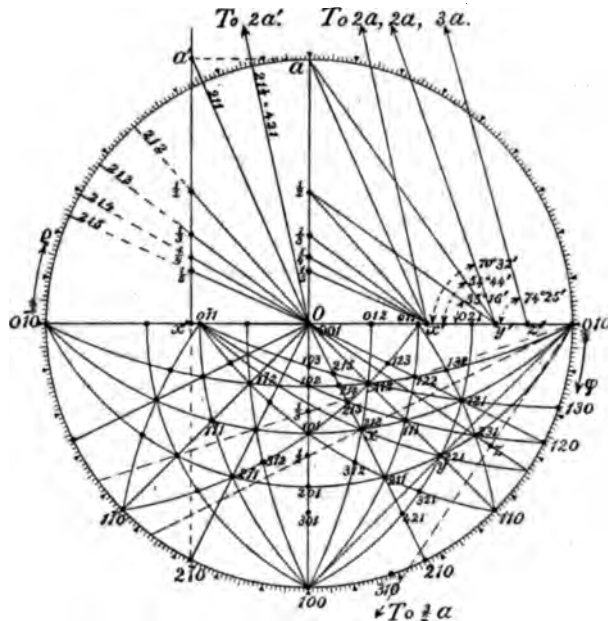
Für das Triakisoktaëder nehmen wir als Beispiel einen Bleiglanzkrystall, ein Oktaëder mit zugeschärften Kanten; der Winkel des Triakisoktaëders, gemessen über eine Oktaëderkante, ist  $38^{\circ}56'$ . Die eine Hälfte des obigen Winkels,  $19^{\circ}28'$ , ist daher der Winkel vom Triakisoktaëder zum Rhombendodekaëder, und der Pol zwischen (110) und (111) wird leicht mit Hülfe einer stereographischen Scala eingezeichnet.

Wir finden das Symbol dieser Form, welche auf der ersten und zweiten Axe das Verhältniss 1:1 haben muss, da sie in der Zone zwischen (110) und (111) liegt, indem wir eine Gerade von (010) und (100) ziehen und so die Basislinie  $Oy$  bestimmen. Die Neigung der Fläche, ihr Winkel mit (001), ist  $70^{\circ}32'$  (das Complement zu  $19^{\circ}28'$ ); wir tragen die Basislinie auf dem horizontalen Durchmesser ab ( $Oy'$ ) und ziehen von  $y'$  eine Gerade unter dem Winkel  $70^{\circ}32'$ ; diese trifft die verticale Axe (den Radius) in der Entfernung  $2a$ . Daher hat diese Form die Indices (221). Um den Pol (212) zwischen (111) und (101) einzutragen, legen wir den Kleinkreistransporteur auf die Projection, und zwar so, dass der Nullpunkt auf (010) fällt, und greifen die Entfernung  $19^{\circ}28'$  von (101) mit dem Zirkel ab; dann tragen wir diesen Werth in der Zeichnung ein.

Ein anderer und zwar besserer Weg ist folgender: Man trage die Entfernung  $19^{\circ}28'$  von (001) aus auf dem horizontalen Durchmesser ab und construiren einen Kleinkreis mit dem Radius  $70^{\circ}32'$ , den wir der Scala Nr. 2 entnehmen. Um den Flächenwinkel zwischen (221) und (212) zu finden, benutzen wir den »Grössten-Kreistransporteur«, der dazu dient, um den grössten Kreis zwischen den Polen zu bestimmen, construiren diesen grössten Kreis, und machen die Messung mit dem Kleinkreistransporteur. So finden wir, dass der Flächenwinkel zwischen (221) und (212)  $27^{\circ}35'$  und zwischen (221) und (122)  $27^{\circ}15'$  beträgt, während die berechnete Entfernung  $27^{\circ}16'$  ist.

Für das Ikositetraëder nehmen wir den Granat als Beispiel; die Messung werde über einer Axe gemacht, der Winkel ist  $70^{\circ}32'$ ; die Hälfte dieses Winkels

Fig. 10.



ist der Winkel zwischen dem Würfel und dem Ikositetraeder, daher tragen wir die Pole zwischen (001) und (111) mit der stereographischen Scala ein, bei  $35^{\circ} 16'$  von (001); tragen wir an die Basislinie  $Oy'$  eine Gerade unter diesem Winkel an, so schneidet sie die verticale Axe in ihrem Halbirungspunkte; die Indices sind also (112). Wenn wir den »Grössten-Kreistransporteur« anlegen, so finden wir, dass (112) in der Zone der Rhombendodekaederflächen (104) und (011) liegt; von dieser Beziehung kann man Gebrauch machen, um andere Pole des Ikositetraeders, (211) und (121), einzutragen. Dann kann man andere Flächenwinkel messen, z. B. den Winkel zwischen (112) und (112) und zwischen (211) und (211), welche  $48^{\circ} 30'$  bzw.  $48^{\circ} 10'$  betragen (der theoretische Werth ist  $48^{\circ} 11'$ ); ferner zwischen (211) und (121) und zwischen (121) und (112), welche  $33^{\circ} 45'$  bzw.  $33^{\circ} 15'$  betragen (der theoretische Werth ist  $33^{\circ} 34'$ ).

Ein Hexakisoktaeder schärfe ferner an dem Granat die Kanten des Rhombendodekaeders zu; der Winkel zwischen den abschrägenden Flächen sei  $21^{\circ} 47'$ , oder  $10^{\circ} 54'$  vom Ikositetraeder aus. Um den Pol zwischen (101) und (112) einzutragen, legen wir den »Kleinkreistransporteur« auf die Projection so, dass sein Nullpunkt auf (110) fällt; dann tragen wir mit dem Zirkel  $10^{\circ} 54'$  von (112) aus ab und übertragen diesen Werth auf die Zeichnung. Ein Radius, den wir durch diesen so gefundenen Punkt ziehen, schneidet den getheilten Kreis wenig über  $26^{\circ} 30'$  von (100) entfernt. Eine Gerade, ausgehend von (010), welche auf diesem Radius rechtwinkelig steht, trifft die erste Axe (Radius) in ihrem Halbirungspunkte und bestimmt das Verhältniss  $\frac{1}{2}a : a$  auf der ersten und zweiten Axe und auch auf der Grundlinie  $Ox$ . Die Entfernung zwischen dem Hexakisoktaeder und (001) ergibt sich, mit der stereographischen Scala gemessen, zu etwas weniger als  $37^{\circ}$ ; eine Gerade, von  $x'$  aus unter diesem Winkel gezogen, trifft die verticale Axe in dem Punkte  $\frac{1}{2}a$ . Daher ist die Form {213}. Die Pole des betrachteten Hexakisoktaeders können besonders leicht mit Hülfe von Zonen eingetragen werden, wie in Fig. 10 gezeigt ist; um die Genauigkeit zu zeigen, mit welcher die Zeichnung angelegt war, seien folgende Messungen mitgetheilt, die in der entworfenen Projection gemacht wurden:

zwischen (111) und (231)	=	$22^{\circ} 5'$	, theoretischer Werth	$22^{\circ} 12'$
- (010) - (231)		36 45	-	36 42
- (312) - (312)		31 10	-	31 0
- (001) - (231)		74 25	-	74 30

Wie man das Symbol des Poles (231) mit der Basislinie  $Ox'$  und dem Winkel  $74^{\circ} 25'$  findet, zeigt Fig. 10.

Des Weiteren sei die Aufmerksamkeit gelenkt auf die sechs Pole in der Zone zwischen (001) und (210), welche durch die Zonenschnittpunkte bestimmt sind. Nachdem man die Entfernung dieser Pole von (001) mit der stereographischen Scala gemessen hat, trägt man die Neigungswinkel an  $x'$  an ( $x'$  rechts vom Mittelpunkt gelegen) und bestimmt die Schnittpunkte auf dem verticalen Radius, oder man trägt den Neigungswinkel am Mittelpunkt ab und bestimmt die Schnittpunkte mit der Geraden, die im Punkte  $x'$  (links vom Mittelpunkt) senkrecht auf  $Ox'$  errichtet ist. Für die Entfernung zwischen (001) und den einzelnen Polen ergeben sich, mit der stereographischen Scala gemessen, folgende Werthe:

Form:	{213}	{214}	{213}	{212}	{211}	{421}
Gemessen:	$24^{\circ} 5'$	$29^{\circ} 5'$	$36^{\circ} 55'$	$48^{\circ} 10'$	$66^{\circ} 0'$	$77^{\circ} 45'$
Berechnet:	24 5	29 12	36 42	48 11	65 34	77 23

Fig. 11 veranschaulicht zwei Methoden zur Bestimmung des Symbols eines Hexakisoktaeders, wie es in Verbindung mit einem Würfel an den Krystallen des Fluorits von Weardale, Durham, England, beobachtet wird. Zonen wurden bei der Ausmessung des Krystalles nicht angetroffen, deshalb waren zwei Messungen zur Bestimmung der Form nöthig; als solche wurden gewählt der Winkel zwischen zwei Hexakisoktaederflächen, die an die Würfelflächen angrenzen,  $21^{\circ}13'$ , und der Winkel vom Würfel zum Hexakisoktaeder,  $24^{\circ}19'$ . Wenn wir vom Mittelpunkt der stereographischen Projection ausgehen, so müssen die Pole von acht Flächen des Hexakisoktaeders auf einem Kleinkreise liegen, der um (001) mit dem Radius  $24^{\circ}19'$  beschrieben wird. Dieser Radius kann der stereographischen Scala entnommen werden. Ueberdies müssen die Pole des Hexakisoktaeders symmetrisch auf beiden Seiten des Radius liegen, der durch (111) geht;  $10^{\circ}36'$  (= der Hälfte von  $21^{\circ}13'$ ) vom Pole einer möglichen abstumpfenden Fläche entfernt, oder  $79^{\circ}24'$  (das Complement von  $10^{\circ}36'$ ) von (110) und ( $\bar{1}\bar{1}0$ ); folglich wurde der Punkt  $p$   $10^{\circ}36'$  vom Mittelpunkte auf dem Radius (110) eingetragen; dann entnehmen wir den Radius  $79^{\circ}24'$  der Scala Nr. 2 und legen einen Kleinkreis durch  $p$ , der den oben construirten Kleinkreis in dem Punkte, der mit (347) bezeichnet ist, schneidet. Durch den so gefundenen Punkt ziehen wir einen Radius, der den getheilten Kreis bei  $18^{\circ}25'$  trifft; von (010) ziehen wir eine Gerade rechtwinkelig zu diesem Radius und bestimmen so den Abschnitt  $\frac{1}{3}$  auf der ersten Axe, wie auch die Basislinie  $Oy$ . Der Winkel zwischen Würfel und Hexakisoktaeder ist  $24^{\circ}19'$ ; zieht man daher eine Gerade vom Mittelpunkte aus unter diesem Winkel, so trifft sie die im Punkte  $y'$  errichtete Normale in der Entfernung  $0,144$  ( $\frac{1}{7}$ ) von  $y'$ , wie man mit Scala Nr. 4 findet. Also ist das Axenverhältniss der betrachteten Fläche  $\frac{1}{3}a$ :  $a : \frac{1}{7}a$ ; die Indices sind daher (347).

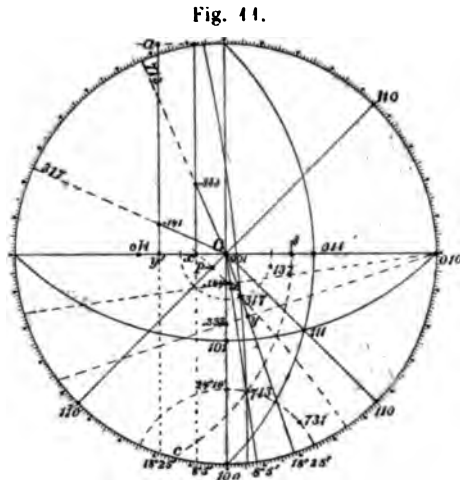
#### Das trikline System.

Um die Anwendung der graphischen Methoden auf dieses System zu erläutern, wurde ein etwas complicirter Krystall, der Anorthit, gewählt, der in Fig. 12 in orthographischer und klinographischer Projection dargestellt ist.

Als Grundmessungen wurden die folgenden ausgewählt, welche zum Entwerfe der stereographischen Projection (Fig. 13) und zur Lösung des Problems dienen:

$$\begin{aligned}
 \angle(b, m) &= \angle(010):(110) = 58^{\circ} 4' \\
 \angle(m, M) &= \angle(110):(1\bar{1}0) = 59^{\circ} 29' \\
 \angle(b, c) &= \angle(010):(001) = 85^{\circ} 50' \\
 \angle(m, c) &= \angle(110):(001) = 65^{\circ} 33' \\
 \angle(b, e) &= \angle(010):(021) = 43^{\circ} 12'
 \end{aligned}$$

Wenn wir  $b$ ,  $m$  und  $M$  auf dem getheilten Kreise eingetragen haben, so



bestimmt man zuerst die Lage von (100) mit der Relation der vier Flächen in einer Zone, was auf S. 180 auseinandergesetzt wurde; hierbei sind  $b$ ,  $m$  und  $M$  die erste, zweite und vierte Fläche, und (100) ist die unbekannte dritte Fläche.

Fig. 12.

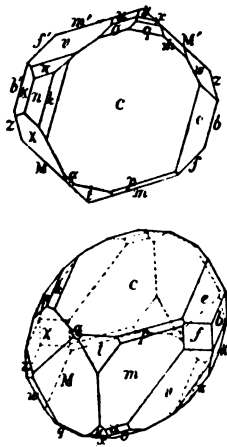
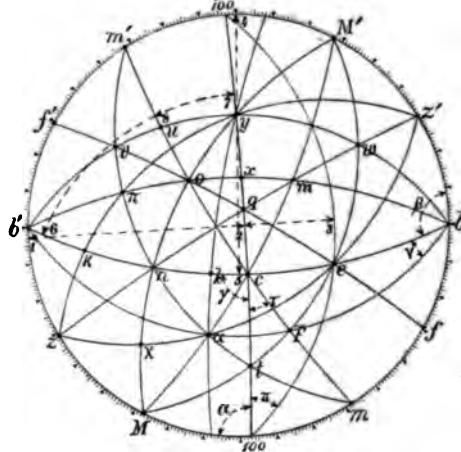


Fig. 13.



Diese Aufgabe ist für sich selbst in einer eigenen Zeichnung (Fig. 14) gelöst. Die Beziehungsgeraden  $Ox$  und  $Oy$  sind rechtwinkelig zu  $bb'$  bzw.  $MM'$ . Ziehen wir eine Gerade von  $x$  aus rechtwinkelig zu dem Radius durch  $m$ , so wird  $Oy$  im Punkte, der mit  $\frac{1}{2}$  bezeichnet ist, geschnitten. Das Verhältniss der Cotangenten ergibt sich aus der bekannten Cotangentenregel zu  $\frac{1}{2} : 1$ . Daher bestimmt eine Gerade von  $x$  aus nach dem Punkte  $\frac{1}{2}$  auf der Geraden  $Oy$  die Richtung des Pinakoids (100). Eine Gerade, die wir vom Mittelpunkt aus auf  $xy$  senkrecht fallen, bestimmt den Pol von (100), der  $87^\circ 5'$  von  $b$  entfernt

Fig. 14.

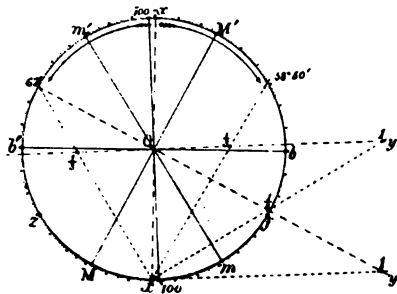
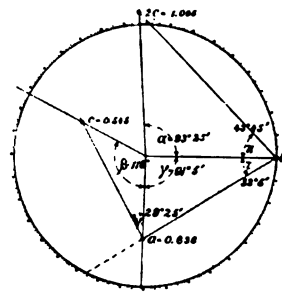


Fig. 15.



liegt, während diese Entfernung zu  $87^\circ 6'$  berechnet wurde. Wenn wir den Pol (100) eingezeichnet haben, so können wir die Richtung  $Oy'$ , parallel zu  $xy$ , als zweite Beziehungsgerade nehmen. Ziehen wir Gerade von  $x$  aus nach  $\frac{1}{2}Oy'$ , sowohl nach rechts wie nach links, so wird der getheilte Kreis bei  $58^\circ 50'$  und  $62^\circ$  von  $-x$  aus geschnitten; die Winkel, die gleich der Hälfte dieser Werthe sind, geben die Neigungswinkel  $\angle(b, f)$  und  $\angle(b', z)$ , nämlich  $29^\circ 25'$  und  $31^\circ$  (die berechneten Werthe betragen  $29^\circ 29'$  und  $30^\circ 58'$ ). Die Indices von



$f$  und  $z$  sind deshalb (130) und (130). Dann wurde der Pol  $c$  (Fig. 13) auf Grund der Messungen  $\angle(b, c)$  und  $\angle(m, c)$  eingezeichnet, welchem Zwecke Kleinkreise um die Pole  $b$  und  $m$  dienen. Die Kleinkreise sind in der Figur nicht gezeichnet; der Kreis um  $b$  hat einen grossen Radius und wurde mit einem Kreislineal construirt, der Radius des Kleinkreises um  $m$  wurde der Scala Nr. 2 entnommen. Wenn wir  $c$  eingetragen haben, so können wir die grössten Kreise  $b, c, b'; m, c, m'$  und (100),  $c, (\bar{1}00)$  zeichnen, wobei wir die Winkel  $\beta, \alpha, \gamma$  und  $\tau$ , vergl. Fig. 2 und 3, finden. Der Winkel  $\alpha$  wurde mit der stereographischen Scala auf dem Durchmesser 1, 2 gemessen (Fig. 13) und ergab sich zu  $93^\circ 25'$ , während der berechnete Werth  $93^\circ 14'$  beträgt. Aehnlich wurde  $\beta$  auf dem Durchmesser durch 4, 5 gemessen; der so gefundene Werth betrug  $116^\circ$ , der berechnete Werth  $115^\circ 56'$ . Um  $\gamma$  und  $\tau$  zu messen, muss man zuerst einen grössten Kreis,  $90^\circ$  von  $c$  entfernt, construiren. Das Supplement von  $\gamma$ , von 6 bis 7, wurde zu  $88^\circ 55'$  mit dem Kleinkreistransporteur bestimmt; dies ergibt den Werth von  $\gamma$ ,  $91^\circ 5'$ ; der berechnete Werth ist  $91^\circ 12'$ . In gleicher Weise wurde der Bogen von 7 bis 8 gemessen; als Werth von  $\tau$  erhalten wir  $32^\circ 5'$ .

In eine dritte Zeichnung (Fig. 15) tragen wir die Winkel  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$  ein und auch  $\tau$ ; der letztere bestimmt die Länge der Brachyaxe,  $a = 0,636$ , berechnet  $0,635$ . Wir müssen noch die fünfte Grundmessung von  $b$  zu  $e$  benutzen, um die Länge der Verticalaxe zu bestimmen. Mit Hülfe eines Kleinkreises um  $b$  (Fig. 13) können wir die Lage von  $e$  auf dem grössten Kreise  $bc$  eintragen; ein grösster Kreis durch (100),  $e$  und  $(\bar{1}00)$  fixirt den Winkel  $\pi$ . Der Werth von  $\pi$  wurde auf dem Durchmesser 2, 3 gemessen zu  $45^\circ 45'$ ; tragen wir denselben in Fig. 15 ein, so finden wir die Länge der Axe  $2c$  zu  $1,095$ ; daraus finden wir  $c = 0,5475$ ; der berechnete Werth ist  $0,550$ . Der direct aus dem Winkel  $\pi$  erhaltene Werth ist in diesem Falle  $2c$ , weil das Symbol von  $e$  (021) ist.

Haben wir so wie in Fig. 13 die Pole  $b, m, (100), M, c$  und  $e$  eingetragen und ebenso  $f$  und  $z$  aus Fig. 14, so können wir die übrigen Formen des Krystalles leicht identificiren mit Hülfe der zonalen Beziehungen, wenn wir einige wenige Winkel messen. Die Construction der Zonen in Fig. 13 würde eine sehr mühevollen Arbeit sein, würde man nicht den »Grössten-Kreistransporteur« benutzen. Derselbe wurde nicht nur zur Bestimmung der Zonen angewendet, sondern, was noch weit wichtiger ist, mittelst seiner Theilung konnte man die Radien der Kreisbogen entnehmen (Scala Nr. 1).

Folgende Tabelle gibt eine Reihe von Messungen, die mit dem »Kleinkreistransporteur« ausgeführt wurden.

		Gemessen:	Berechnet:	Fehler:
$\angle(a, t)$	$= \angle(001):(201)$	$41^\circ 30'$	$41^\circ 28'$	+ 2'
$\angle(c, q)$	$= \angle(001)$	34 45	34 46	— 1
$\angle(c, x)$	$= \angle(001):(\bar{1}01)$	51 40	51 26	+ 14
$\angle(c, y)$	$= \angle(001):(\bar{2}01)$	81 30	81 14	+ 16
$\angle(c, p)$	$= \angle(001):(111)$	33 10	33 17	— 7
$\angle(c, \alpha)$	$= \angle(001):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	34 35	34 10	+ 25
$\angle(c, m)$	$= \angle(001):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	54 10	54 17	— 7
$\angle(c, o)$	$= \angle(001):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	58 0	57 52	+ 8
$\angle(c, u)$	$= \angle(001):(\bar{2}\bar{2}\bar{1})$	85 0	84 50	+ 10
$\angle(c, z)$	$= \angle(001):(0\bar{6}\bar{1})$	75 20	75 10	+ 10
$\angle(c, n)$	$= \angle(001):(0\bar{2}\bar{1})$	47 0	46 46	+ 14

		Gemessen:	Berechnet:	Fehler:
$\angle(c, k) = \angle(001):(0\bar{2}3)$	$= 18^{\circ}55'$	$18^{\circ}38'$	$+17'$	
$\angle(b', \chi) = \angle(0\bar{1}0):(2\bar{1}1)$	$52\ 20$	$52\ 11$	$+9$	
$\angle(b', \pi) = \angle(0\bar{1}0):(1\bar{3}1)$	$34\ 10$	$34\ 20$	$-10$	
$\angle(b', v) = \angle(0\bar{1}0):(2\bar{1}1)$	$38\ 5$	$38\ 16$	$-11$	
$\angle(b', w) = \angle(0\bar{1}0):(2\bar{4}1)$	$38\ 55$	$38\ 42$	$+13$	

Der durchschnittliche Fehler in obigen Messungen beträgt  $11'$ ; Fehler, die  $1^{\circ}$  übersteigen, kommen nur dreimal vor.

In Fig. 13 bestimmt der Winkel zwischen den grössten Kreisen  $b, c$  und  $b, p$  den Winkel  $\nu$  (vergl. Fig. 2 und 3), derselbe ist gleich  $29^{\circ}25'$ . Wenn wir den Winkel  $\nu$  an den Punkt 0,636 auf der Axe  $a$  antragen (Fig. 15), so haben wir damit eine weitere Methode zur Bestimmung der Länge der Axe  $c$ . In diesem Falle ergab sich  $c = 0,545$ ; der berechnete Werth ist 0,550.

Ref.: C. Stöckl.

**8. H. Baumhauer** (in Freiburg, Schweiz): Ueber den Seligmannit, ein neues dem Bournonit homöomorphes Mineral aus dem Dolomit des Binnenthales (Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Berlin 1904, 110—117 mit 3 Textfiguren).

Ein in seinen krystallographischen Eigenschaften von den bekannten Bleisulfarseniten abweichendes Mineral belegt der Verf. mit dem Namen »Seligmannit«. Es gleicht in Farbe, Glanz und Sprödigkeit dem Skleroklas, Jordanit und Dufrenoyzit, in seinen krystallographischen Constanten weist es aber eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Bournonit auf, dass der Verf. geneigt ist anzunehmen, dasselbe stelle chemisch die dem Bournonit entsprechende Arsenverbindung  $3(R_2', R'')S.As_2S_3$  vor. Chemische Analyse wegen des allzuspärlichen Materials zur Zeit noch nicht möglich. Der Verf. konnte fünf Krystalle messen und fand daran:

Krystallsystem: Rhombisch.  $a:b:c = 0,92804:1:0,87568$ . An Formen<sup>1)</sup> wurden insgesamt festgestellt:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ; —  $m\{110\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $f\{120\}$ ,  $i\{130\}$ ,  $q\{510\}$ ; —  $o\{101\}$ ,  $n\{011\}$ ; —  $y\{111\}$ ,  $v\{211\}$ ,  $u\{112\}$ ,  $t\{213\}$ ,  $W\{431\}$ . Die Krystalle zeigen eine für die Binnenthaler Sulfarsenite neue Art der Zwillingsbildung nach  $\{110\}$ .

Krystall I., ein fast ringsum ausgebildeter Krystall, der unversehrt von dem Dolomit abgelöst und am genauesten studirt werden konnte. Um die Basis, welche mit beiden Flächen vorhanden ist, gruppieren sich in meist vollkommener Ausbildung  $o\{101\}$  und  $t\{213\}$ , ferner  $y\{111\}$  zum Theil gut entwickelt. Minder gut ausgebildet sind die Flächen der Prismenzone  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{210\}$  und schmal  $f\{120\}$ ; etwas zweifelhaft ist  $q\{510\}$ . Die Kante  $m:v$  erscheint bei einer Prismenfläche abgestumpft durch  $W\{431\}$ , die betreffende Fläche  $\{110\}$  ist nach dieser Kante gestreift.

Zur Berechnung dienten  $o:c = 43^{\circ}18', 22\frac{1}{2}'$ ; Mittel  $43^{\circ}20\frac{1}{2}'$ ;  $n:c = 44^{\circ}12\frac{1}{2}'$ ;  $o:n = 56^{\circ}50'$ . Zunächst ergibt sich daraus der von  $o$  und  $n$  auf  $c$  gebildete ebene Winkel zu  $89^{\circ}59\frac{1}{2}'$ . Die Axen  $a$  und  $b$  stehen also auf einander senkrecht. Setzt man  $90^{\circ}0'$  ein, so erhält man für  $o:n$  den Werth  $56^{\circ}49\frac{1}{2}'$ . Bei der Zwillingsbildung nach  $m$  fallen die Basisflächen der beiden Individuen in ein Niveau, darnach steht auch die Axe  $c$  auf  $a$  und  $b$

<sup>1)</sup> Die Buchstabenbezeichnung der Formen des Seligmannit wurde der für den Bournonit üblichen gleich gewählt.

senkrecht. Aus der Neigung der Flächen der Prismenzone zu  $c$  ergibt sich dies weniger genau, da der Krystall stellenweise aus zwei nicht ganz parallelen Theilen besteht, wodurch gewisse Flächen doppelte Reflexe geben, doch wurde bestimmt  $a:c = 90^\circ 2'$  und  $a:c' = 89^\circ 55'$ . Das Axenverhältniss wurde aus den Winkeln  $c:o = 43^\circ 20\frac{1}{2}'$  und  $c:n = 41^\circ 12\frac{1}{2}'$  berechnet.

Im Folgenden sind einige gemessene und beobachtete Winkel zusammengestellt, wobei die für gleichartige Kanten erhaltenen Werthe einzeln aufgeführt werden.

	Gemessen:	Berechnet:
$c(001):o(101) =$	$43^\circ 16', 18', 22\frac{1}{2}'$	$*43^\circ 20\frac{1}{2}'$
$:n(011)$	$41^\circ 12\frac{1}{2}', 20$	$*41^\circ 12\frac{1}{2}'$
$:y(111)$	$52^\circ 12', 13\frac{1}{2}'$	$52^\circ 9\frac{1}{2}'$
$:u(112)$	$32^\circ 44', 48\frac{1}{2}', 51\frac{1}{2}'$	$32^\circ 46'$
$:o(211)$	$64^\circ 24\frac{1}{2}', 27\frac{1}{2}'$	$64^\circ 19\frac{3}{4}'$
$:i(213)$	$34^\circ 50\frac{1}{2}'$	$34^\circ 44\frac{1}{2}'$
$o(101):n(011)$	$56^\circ 50'$	$56^\circ 49\frac{1}{2}'$
$:u(112)$	$27^\circ 42', 50\frac{1}{2}'$	$27^\circ 53\frac{1}{2}'$
$y(111):n(011)$	$35^\circ 10\frac{1}{2}'$ ca., $27'$	$35^\circ 22\frac{1}{2}'$
$v(211):n(011)$	$54^\circ 54', 57'$	$54^\circ 50\frac{1}{2}'$
$m(110):v(211)$	$30^\circ 50\frac{1}{2}', 54\frac{1}{2}'$	$30^\circ 59'$
$y(111):v(211)$	$19^\circ 30', 43\frac{1}{2}'$	$19^\circ 28\frac{1}{4}'$
$a(100):v(211)$	$34^\circ 54', 35^\circ 4'$	$35^\circ 9\frac{1}{2}'$
$:c(210)$	$24^\circ 54'$	$24^\circ 53\frac{1}{2}'$
$:f(120)$	$61^\circ 50\frac{1}{2}'$	$61^\circ 41'$
$:q(510)$	$9^\circ 57\frac{1}{2}'$	$10^\circ 31'$

$W(431)$  konnte an diesem Krystall nur durch Schimmernessung bestimmt werden, besser ist diese Form am Krystall II ausgebildet. Der Prismenwinkel  $(110):(1\bar{1}0)$  berechnet sich zu  $85^\circ 43\frac{1}{2}'$ . Der Krystall I ist mehrfach nach  $(110)$  und zwar nach beiden Flächen dieser Form verzwilligt, indem sowohl ganze Theile zu den übrigen sich in Zwillingstellung befinden, als auch einzelne schmale Zwillinglamellen denselben durchsetzen. Die Zwillingbildung tritt besonders deutlich hervor auf den Flächen  $o$  und  $n$ .

Messungen von  $c$  nach zwei benachbarten Flächen  $o$  und  $n$  durch eine Zwillingsgrenze getrennt ergaben:

	$\left\{ \begin{array}{l} c:n = 41^\circ 10' \\ c:o = 43^\circ 18' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} c:o = 43^\circ 16' \\ c:n = 41^\circ 12\frac{1}{2}' \end{array} \right.$
ferner	$n:o = 3^\circ 39'$	$3^\circ 36'$ berechnet
	$a:m = 51^\circ 18'$	$51^\circ 24\frac{3}{4}'$ -

an einer Zwillinglamelle, welche sich über  $y$  hinzieht:

$$y:y = 6^\circ 48\frac{1}{2}' \quad 6^\circ 44' \text{ berechnet.}$$

Krystall II ist mehr nach der Verticalaxe gestreckt (4 mm). In der Prismenzone finden sich besonders entwickelt  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ , und  $i\{130\}$  nebst einer schmalen Fläche von  $f\{120\}$ . Nicht gut ausgebildet  $c\{001\}$ , besser und grösser  $y\{111\}$ ,  $n\{011\}$  und  $v\{211\}$ . Kante  $m:o$  durch eine gut ausgebildete Fläche von  $W\{431\}$  abgestumpft. Ferner neben einer Fläche  $u\{112\}$  zwei Flächen der an I nicht beobachteten Brachypyramide  $q\{121\}$ ; der Krystall wurde auf der Stufe gemessen.

$b : f = 28^0 12\frac{1}{2}'$	$28^0 19'$ berechnet	
$b : i = 19 \ 36$	$19 \ 45\frac{1}{2}$	-
$b : m = 47 \ 23$	$47 \ 8\frac{1}{4}$	-
$b : n = 48 \ 44\frac{1}{2}$	$48 \ 47\frac{1}{2}$	-
$b : \rho = 37 \ 59', 38^0 16\frac{3}{4}'$	$38 \ 8$	-
$m : y = 37 \ 37$	$37 \ 50\frac{1}{2}$	-
$m : \rho = 32 \ 40$	$32 \ 45$	-
$y : \rho = 19 \ 21\frac{3}{4}$	$19 \ 22\frac{1}{2}$	-
$f : \rho = 26 \ 36\frac{1}{2}$	$26 \ 41\frac{1}{4}$	-
$n : \rho = 34 \ 40$	$34 \ 7\frac{1}{2}$	-
$y : n = 49 \ 15$	$49 \ 23\frac{1}{2}$	-
$m : W = 14 \ 20$	$14 \ 37\frac{2}{3}$	-

Auf einer  $y$ -Fläche zwei sich kreuzende, sehr schmale Zwillinglamellen.

Krystall III etwa 1 mm gross, von I und II dadurch unterschieden, dass  $y$  gegen  $o$  und  $n$  vorherrscht. In der Prismenzone nur  $a$ ,  $c$  und  $m$ . Der Krystall ist ein Zwilling, auch eine Fläche  $W(434)$  vorhanden.

$c : o = 43^0 46\frac{1}{2}'$	$43^0 20\frac{1}{4}'$ berechnet	
$c : n = 44 \ 10$	$44 \ 12\frac{1}{2}$	-
$a : m = 42 \ 45\frac{1}{2}$	$42 \ 54\frac{3}{4}$	-
$y : o = 32 \ 26\frac{1}{2}$	$32 \ 29\frac{1}{2}$	-
$y : n = 35 \ 24$	$35 \ 22\frac{1}{4}$	-
$y : r = 49 \ 55$	$49 \ 28\frac{1}{4}$	-
$c : y = 52 \ 24$ ca.	$52 \ 9\frac{1}{2}$	-
$m : \underline{m} = 8 \ 54$ ca.	$8 \ 43$	-
$a : W = 36 \ 35\frac{1}{2}$	$36 \ 40\frac{1}{2}$	-
$r : W = 46 \ 4\frac{1}{2}$	$46 \ 24\frac{1}{2}$	-
$c : W = 77 \ 6\frac{1}{2}$	$77 \ 44$	-

Krystall IV. Zwilling.  $c$  und  $n$  stärker entwickelt,  $o$  klein. Krystall nur klein.

$c : n = 44^0 \ 7\frac{1}{2}'$	$44^0 12\frac{1}{2}'$ berechnet	
$c : o = 43 \ 22\frac{1}{2}$ ca.	$43 \ 20\frac{1}{4}$	-
$c : \underline{o} = 43 \ 20\frac{1}{2}$	$43 \ 20\frac{1}{4}$	-
$c : r = 64 \ 56$	$64 \ 19\frac{2}{3}$	-
$c : \underline{m} = 90 \ 0$	$90 \ 0$	-
$n : \underline{o} = 3 \ 41\frac{1}{2}$	$3 \ 35$	-

Krystall V. Winziges Krystallfragment. Nur wenige Flächen der Formen  $a$ ,  $y$  und  $m$  zeigend, Zwilling.

$m : y = 37^0 51'$	$37^0 50\frac{1}{2}'$ berechnet	
$m : \underline{m} = 8 \ 41$	$8 \ 33$	-

Die Ähnlichkeit der Dimensionen der Krystalle dieses Minerals mit jenen des Bournonits, zu welcher noch die gleiche, allgemein herrschende Zwillingbildung nach  $\{110\}$  hinzukommt, ergibt sich mit folgender Zusammenstellung.

Seligmannit	$a : b : c = 0,92804 : 1 : 0,87568$
Bournonit	$= 0,93798 : 1 : 0,89688$

	S.	B. (nach Dana :
$y : y$ (über $a$ )	64° 59 $\frac{1}{2}$ '	65° 54'
$y : y$ (über $b$ )	70 44 $\frac{1}{2}$	70 53
$y : y$ (Randkante)	75 44	74 40
$m : m$	85 43 $\frac{1}{2}$	86 20
$n : n$	82 25	83 46 $\frac{1}{2}$
$o : o$	86 40 $\frac{1}{2}$	87 26
$c : u$	32 46	33 45
$c : r$	64 49 $\frac{3}{4}$	64 40
$a : e$	24 53 $\frac{1}{2}$	25 8
$a : f$	28 49	28 4

Alle am Seligmannit beobachteten Formen treten auch am Bournonit auf, mit Ausnahme des noch unsicheren {510}. Es scheint demnach also höchstwahrscheinlich in dem Seligmannit eine dem Bournonit entsprechende Arsenverbindung vorzuliegen.

Ref.: F. Grünling.

**4. W. Meyerhoffer (in Berlin): Ueber reciproke Salzpaare III; Schmelzpunkte reciproker Salzpaare; Aufschliessen und Synthese von Mineralien durch doppelte Umsetzung (Zeitschr. f. phys. Chemie 1904, 38, 307—325)<sup>1)</sup>.**

Wenn ein Salzpaar nicht neben seiner Schmelze bestehen kann, sondern hierbei das dritte oder vierte Salz ausgeschieden wird, dann sind Bodenkörper und Schmelze incongruent. Es sei z. B. ( $NaBr + KCl$ ) ein solches Paar, und  $NaCl$  werde ausgeschieden; dann haben wir bei der Schmelztemperatur die drei Körper ( $NaBr + KCl + NaCl$ ) in Berührung mit der Schmelze ( $NaBr + KCl + KBr$ ), denn in demselben Maasse als  $NaCl$  ausgeschieden wird, muss  $KBr$  in Lösung gehen. Sowohl das stabile Salzpaar, etwa ( $NaBr + KCl$ ) als auch das labile Paar ( $NaCl + KBr$ ) kann entweder drei congruente oder eine congruente und eine incongruente Schmelze liefern, je nachdem das Salzpaar unverändert schmilzt, oder ein drittes Salz beim Schmelzen ausscheidet.

Im Falle einer congruenten Schmelze hat das stabile Paar stets nur einen, das labile Paar dagegen, je nach den Mengenverhältnissen, drei Schmelzpunkte. Im Falle einer incongruenten Schmelze behält das stabile Paar einen einzigen Schmelzpunkt, während das labile je nach den Mengenverhältnissen zwei Schmelzpunkte zeigt.

H. Rose beobachtete Folgendes:

1. Schmilzt man  $4BaSO_4 + 4K_2CO_3$  zusammen, so bildet sich partiell  $BaCO_3$ . Erst bei Anwendung von sechs bis sieben Molen  $K_2CO_3$  auf  $4BaSO_4$  ist nur  $BaCO_3$  vorhanden.

2. Zusatz von  $K_2SO_4$  hemmt den Umtausch;  $3K_2SO_4$  auf  $4K_2CO_3$  machen ihn fast gleich Null.

3. Dasselbe zeigt sich mit dem anderen Salzpaare;  $4BaCO_3 + 2K_2SO_4$  geben zwar viel  $BaSO_4$ , aber es ist noch  $BaCO_3$  vorhanden. Bei  $4K_2SO_4$  auf  $4BaCO_3$  bleibt fast reines  $BaSO_4$  zurück.

Dagegen ist zu bemerken, dass man, von äquimolekularen Mengen ausgehend, theoretisch in der Schmelze stets nur zwei Salze finden darf (von isomorphen Salzen abgesehen). Ist  $BaCO_3 + K_2SO_4$  das stabile System, so darf

<sup>1)</sup> Vergl. auch die Arbeiten des Verfs. diese Zeitschr. 35, 376 und 36, 593.

ein Ueberschuss von  $K_2SO_4$  nicht das  $BaCO_3$  zum Verschwinden bringen; ist dagegen  $BaSO_4 + K_2CO_3$  das stabile Paar, so ist es unerklärlich, dass ein Ueberschuss von  $K_2CO_3$  das  $BaSO_4$  aufzehrt.

Verf. fand, dass  $BaCO_3 + K_2SO_4$  das stabile Paar darstellen, und dass in der erstarrten Schmelze thatsächlich nur wenig  $BaSO_4$  zurückbleibt; der von H. Rose beobachtete grössere Gehalt an  $K_2CO_3$  ist auf seine ungenaue analytische Methode zurückzuführen. Ob das Salzpaar ( $BaCO_3 + K_2SO_4$ ) congruent oder incongruent schmilzt, konnte vom Verf. nicht entschieden werden. Keinesfalls aber ist die  $BaSO_4$ -Ausscheidung eine beträchtliche.

Wenn doppelte Umwandlungen eintreten, wie im vorigen Falle, dann bedeutet jedes Aufschliessen die Ueberführung eines labilen Salzpaars in das stabile reciproke Paar. Das an sich stabile  $BaSO_4$  wird durch Vermischen mit  $K_2SO_4$  labil; die Schmelzung befördert den Umtausch. In gleicher Weise können auch die Versuche über die künstliche Darstellung von Mineralien bei hoher Temperatur aufgefasst werden, z. B.  $K_2SO_4 + BaCl_2$  giebt Baryt, da bei höherer Temperatur  $BaSO_4 + KCl$  stabil gegen  $BaCl_2 + K_2SO_4$  ist. In gleicher Weise lässt sich Cölestin,  $SrSO_4$ , darstellen. — Das Paar  $CaWO_4 + NaCl$  ist stabil gegen  $Na_2WO_4 + CaCl_2$ ; daher erhält man durch Schmelzen des letzten Paares Scheelit. Dasselbe gilt von der Synthese des Stolzit  $PbWO_4$  aus  $Na_2WO_4 + PbCl_2$  und des Gelbbleierzes  $PbMoO_4$  durch Schmelzen von  $Na_2MoO_4 + PbCl_2$ . Endlich müssen als stabile Paare angesehen werden  $MnWO_4 + NaCl$  sowie  $FeWO_4 + NaCl$ .

»Die Chemie der höheren Temperaturen wird eines der vornehmlichsten Ziele der jetzt wieder erwachenden anorganischen Chemie sein, und die durch die rapide Entwicklung der organischen Chemie gelockerte Fühlung mit der Mineralogie wird auf diesem Gebiete von Neuem entstehen, auf dem andererseits die Rolle der Kohlenstoffverbindungen sich in den Grenzen der übrigen Elemente halten wird.«

Ref.: J. Beckenkamp.

##### 5. Fr. Biddlingmaier (in Dresden): Geometrischer Beitrag zur Piezoelektricität der Krystalle (Inaugur.-Diss. d. Univ. Göttingen, 1901, 60 S.).

W. Voigt stellt als Grundgesetz für die piezoelektrischen Erscheinungen folgende Gleichungen auf (vergl. diese Zeitschr. 21, 448):

$$\begin{aligned} -x &= a_{11}X_r + a_{22}Y_y + a_{33}Z_z + 2a_{23}Y_z + 2a_{31}Z_x + 2a_{12}X_y; \\ -y &= b_{11}X_r + b_{22}Y_y + b_{33}Z_z + 2b_{23}Y_z + 2b_{31}Z_x + 2b_{12}X_y; \\ -z &= c_{11}X_r + c_{22}Y_y + c_{33}Z_z + 2c_{23}Y_z + 2c_{31}Z_x + 2c_{12}X_y. \end{aligned}$$

Die  $X_r$  etc. stellen die Componenten der Spannung dar, welche im Krystall das elektrische Moment mit den Componenten  $-x$ ,  $-y$ ,  $-z$  hervorruft; die  $a_{hk}$  etc. sind die piezoelektrischen Moduln. Denkt man sich den Spannungszustand durch drei aufeinander senkrecht stehende Tensoren  $-S_1$ ,  $-S_2$ ,  $-S_3$  hervorgerufen, deren Richtungscosinusse  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3; \beta_1, \beta_2, \beta_3; \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  seien, so wird:

$$\begin{aligned} x &= S_1 \sum \sum a_{ix} \alpha_i \alpha_x + S_2 \sum \sum a_{ix} \beta_i \beta_x + S_3 \sum \sum a_{ix} \gamma_i \gamma_x \\ y &= S_1 \sum \sum b_{ix} \alpha_i \alpha_x + S_2 \sum \sum b_{ix} \beta_i \beta_x + S_3 \sum \sum b_{ix} \gamma_i \gamma_x \\ z &= S_1 \sum \sum c_{ix} \alpha_i \alpha_x + S_2 \sum \sum c_{ix} \beta_i \beta_x + S_3 \sum \sum c_{ix} \gamma_i \gamma_x. \end{aligned}$$

Die Summen sind für  $i$  und  $x = 1, 2, 3$  zu nehmen.

Dieser allgemeinste Fall lässt sich auffassen als Superposition der drei einfachsten Fälle, wo immer zwei der Tensoren gleich 0 sind. Ist  $S_1 = 1$ , dann ist in diesen Fällen also:

$$\begin{aligned} x &= \sum \sum a_{ix} \alpha_i \alpha_x, \\ y &= \sum \sum b_{ix} \alpha_i \alpha_x, \\ z &= \sum \sum c_{ix} \alpha_i \alpha_x. \end{aligned}$$

Es wird dann die Frage gestellt: »Wenn der auf einen beliebigen Krystall wirkende Tensor von der Grösse 1 alle möglichen Richtungen durchläuft, wo und wie bewegt sich der Endpunkt des Vectors, welcher das jeweils erregte Moment darstellt?«

Zur Bestimmung aller möglichen Tensoren von der Grösse 1 genügt die Halbkugel. Durchläuft nun der Endpunkt des Tensors die Oberfläche einer Halbkugel, so durchläuft der Endpunkt des hierdurch erregten Vectors eine Fläche, welche als »piezoelektrische Fläche« bezeichnet werden mag. Zu jedem Tensor mit der Richtung  $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$  gehört ein und zwar nur ein Vector mit den Componenten  $xyz$ , also ein und nur ein Punkt der piezoelektrischen Fläche. Letztere ist vom vierten Grade.

Es giebt gewisse Grosskreise der Halbkugel, der Zahl und Lage nach bestimmt durch Zahl und Lage der aus den vier quadratischen Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum \sum a_{ix} \mu_i \nu_x \\ 0 &= \sum \sum b_{ix} \mu_i \nu_x \\ 0 &= \sum \sum c_{ix} \mu_i \nu_x \\ 0 &= \sum \sum \mu_i \nu_i \end{aligned}$$

resultirenden Punktpaare  $\mu_i \nu_i$ , von der Eigenschaft, dass jeder Punkt eines solchen etwa durch  $\bar{\mu}_i \bar{\nu}_i$  bestimmten Grosskreises mitsamt dem bezüglich  $\bar{\mu}_i \bar{\nu}_i$  symmetrisch gelegenen Punkte das Bild eines und desselben Doppelpunktes der piezoelektrischen Fläche ist. Dem Continuum eines solchen Grosskreises entspricht das Continuum einer Doppelgeraden auf der piezoelektrischen Fläche, und wir haben ebenso viele Doppelgeraden als ausgezeichnete Punktpaare  $\mu_i \nu_i$  auf der Halbkugel. Die Zahl dieser Doppelgeraden ist drei, und die drei Doppelgeraden schneiden sich in einem Punkte, dem dreifachen Punkte der Fläche. Es giebt ferner vier Ebenen, welche die piezoelektrische Fläche längs eines Kegelschnittes berühren. Das von diesen vier Ebenen eingeschlossene Tetraëder, innerhalb dessen die piezoelektrische Fläche liegt, wird als Grenztetraëder bezeichnet.

Jeder Grosskreis der Halbkugel entspricht einem ebenen Kegelschnitte auf der piezoelektrischen Fläche.

Gegeben seien die Doppelgeraden als irgend welche drei Strecken mit einem gemeinsamen Punkte, dann kann die piezoelektrische Fläche auf folgende Weise construiert werden.

»Man construiere das Tetraëder, dessen sechs Kanten je durch einen der sechs Endpunkte der Doppelgeraden gehen, und in seinen vier Ebenen je die Ellipse, welche in den ihre Ebene bestimmenden drei Punkten die Tetraëderkanten berührt. Lässt man dann um irgend eine Doppelgerade eine Ebene rotiren und construiert in jeder ihrer Lagen eine Ellipse durch die veränderlichen Schnittpunkte der Ebene mit den vier Ellipsen in den Tetraëderebenen und den gemeinsamen Punkt der Doppelgeraden, so erzeugt diese Ellipse bei einer ganzen Umdrehung die piezoelektrische Fläche.«

Man gebe einem Gebilde, das aus drei in einem Punkte sich schneidenden geraden Strecken besteht, die allgemeinste, mit der Symmetrie des zu untersuchenden Krystalles verträgliche Gestalt und Lage und construire daraus in der soeben ausgeführten Weise eine Fläche, so stellt diese die piëzoëlektrische Fläche der betreffenden Krystallklasse dar.

Von der sogen. »regulären Steiner'schen Fläche«

$$\xi = \alpha_2 \alpha_3, \quad \eta = \alpha_3 \alpha_1, \quad \zeta = \alpha_1 \alpha_2, \\ \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$$

gelangt man zu der piëzoëlektrischen Fläche einer beliebigen Klasse

1. allein durch Dehnung,
2. durch Dehnung und Drehung,
3. durch Dehnung, Drehung, Parallelverschiebung und Collineation aus der Steiner'schen Grundfläche.

Bei diesen Operationen werden gerade Linien wieder in gerade Linien verwandelt.

Bei der ditetragonal pyramidalen, der dihexagonal pyramidalen, der tetragonal pyramidalen, der hexagonal pyramidalen, der tetragonal trapezoëdrischen, der hexagonal trapezoëdrischen, der ditrigonal bipyramidalen, der trigonal bipyramidalen und der trigonal trapezoëdrischen Klasse lässt sich die piëzoëlektrische Fläche nicht mittels einfacher linearer Operation aus der Steiner'schen Fläche ableiten, hier besteht dieselbe aus Rotationsellipsoiden mit einfacher Zuordnung zur Halbkugel.

Ref.: J. Beckenkamp.

**6. E. Weinschenk (in München): Die Kieslagerstätte im Silberberg bei Bodenmais. Ein Beitrag zur Entstehungsgeschichte der »Falbänder«** (Abhandl. d. k. bayer. Akad. d. Wiss. II. Cl., 1901, 21, II., 351—410).

Ein Haufwerk grösserer, röthlich bleigrauer Graphitblättchen fand sich eingewachsen in mit Erz imprägnirtem Gneiss. Winzige Körner Schwefel sind als seltenes Nebenproduct der Erzverwitterung in der Nähe alten Holzes etc. im Brauneisen zu treffen. Dichte Zinkblende tritt oft im Erzsandbande auf; Nester davon im Erzkörper sind meist gröber körnig. Der Ni- und Co-freie, äusserst goldarme Magnetkies enthält gerundete Quarz- und Silicatindividuen, die bei beginnender Verwitterung ein wurmstichiges Aussehen des Erzes bewirken. Magnetkies frisch aus der Grube ist in Sammlungen weit haltbarer, als der begleitende Pyrit.

Die oft ziemlich grossen Pyritkrystalle sind meist schlecht beschaffene, verzerrte Würfel mit kräftiger Combinationsstreifung nach {210}. Gewöhnlich in Kupfer- und Magnetkies eingeschlossen, veranlasst der Pyrit meist schon nach wenigen Tagen am Erz die zur völligen Zerstörung führende wurmstichige Beschaffenheit, welche stets kleine Einschlüsse der nichtmetallischen Mineralien als wirkende Ursache erkennen lässt. Speerkies konnte Verf. nie finden. Pseudomorphosen von Limonit und Göthit nach Pyrit sind recht haltbar. Im Zerklebungsmaterial der Verwerfungen finden sich u. a. rundliche Pyritconcretionen; meist oktaëdrischer Pyrit incrustirt nach Art des sog. »Zellkieses« Absonderungsflächen von zersetzten Cordieritkrystallen. Die stets von Markasit freien Pyritneubildungen sind viel haltbarer als die im Erz eingewachsenen Krystalle. Arsenkies in scharf begrenzten Kryställchen erscheint durch ungewöhnlich



stumpfe, stark gestreifte domatische Endflächen fast tafelig. Späthiger Bleiglanz mit  $0,44-0,52\%$ . *Ag* bildet nicht selten kleinere Nester. Derber Kupferkies als letzte Ausfüllungsmasse ist recht verbreitet, aber spärlich. Quarz, der häufigste accessorische Gemengtheil der Erzkörper, zeigt selbst an ganz unregelmässig gestalteten Individuen mindestens einzelne Facetten, ähnlich denen an Olivinen im Pallaseisen. Die vollkommeneren Krystalle haben meist schüsselförmige Vertiefungen auf  $\{100\}$ , auf  $\{211\}$  dagegen längliche. : zur Combinationstreifung. In letzteren sitzen glänzende Erzkügelchen. Erstere, zuweilen mit Zinnerztropfen ausgefüllt, dringen oft schlauchartig in die Krystalle ein. Der Quarz der Erzmassen ähnelt sehr dem pyrogenen Quarz der Quarzporphyre. Röthlichschwarzer, kurzprismatischer Rutil wird im Erz nur selten makroskopisch gefunden. Schwarzes, nicht pleochroitisches Zinnerz, nicht häufig in Anreicherungen, die neben schlechten grösseren Krystallen kleinere, wohl ausgebildete enthalten, zeigt im ersteren Falle meist starke Streifung der Prismenzone, unvollkommene Endausbildung, löcherige, wie geschmolzen aussehende Partien. Eisen, als *FeO* berechnet, macht davon ca.  $10\%$  aus; spec. Gewicht 6,65. Beim Erhitzen entfärbt sich das Zinnerz nicht. Calcit ist selten: glänzende Krystalle, meist  $\{302\}$ ,  $\{110\}$ , sind auf Klüften und Hohlräumen jüngste Bildung. Häufiger ist er durch Vitriolwasser und durch die Atmosphärien in Limonit und Hämatit verändert. Die cavernösen Pseudomorphosen zeigen oft lebhaft glänzend ausser  $\{302\}$  mit  $\{110\}$  die Flächen des Prismas mit  $\{110\}$ , auch verbunden mit  $\{201\}$  und  $\{302\}$ , welche meist stark gestreift sind und allmählich in das Prisma übergehen. Kurzprismatische Krystalle erlangen mitunter fast dodekaëdrischen Habitus. Unsicher ist die Ableitung der Pseudomorphosen mit ausschliesslich  $\{110\}$  vom Calcit. Stufen solcher Bildungen sind oft völlig mit Eisenvitriol imprägnirt. Eisenspath in Form kleiner, gelbbrauner Sphärokrystalle, wird mitunter von Pyritneubildungen bedeckt. Selten ist Aragonit: farblose kleine Spiesse zeigen steile Pyramiden und Brachydomen:  $\{111\}$  und  $\{032\}$ , seltener  $\{011\}$ , bilden schmale Endflächen. Vom Baryt häufen sich bisweilen trübe Tafeln bündelförmig, manchmal findet sich ein domatisch ausgebildeter farbloser Krystall. Gyps ist seltene Neubildung in Hohlräumen in Form von Kryställchen und Zwillingen. Eisenvitriol, das häufigste Verwitterungsproduct, bildet allenthalben Efflorescenzen und geht in ziemlich schwefelsäurereichen, erdigen oder stalaktitischen Vitriolocker über, der im letzteren Falle muschelartig bricht. Der Grubenschmand ist meist Haarsalz-ähnlich zusammengesetzt. Der sehr häufige Kreittonit wird besonders an den Salbändern der Erzkörper und der von diesen abzweigenden Gänge angetroffen, setzt sich auf Sprüngen und Spalten der ursprünglichen gesteinsbildenden Mineralien ab und dringt, von Glimmerhäuten umhüllt, in dieselben ein, vereinzelt oft auf recht weite Entfernung vom Erz. Nicht attractorische, feinkörnige Magnetitaggregate in den Kiesen sind öfters titanhaltig. Der ziemlich häufige Vivianit zeigt meist  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ , ferner  $\{111\}$ ,  $\{101\}$  und sehr klein  $\{111\}$ . Die Zonen  $[100]:[010]$  und  $[010]:[101]$  sind stets stark gestreift. Bisweilen geht derber Vivianit in schwarzbraunes, sprödes, amorphes Eisenpecherz über. Verf. glaubt die Entstehung des Vivianites auf den Apatit des Nebengesteins zurückführen zu sollen. Andalusit wurde nirgends in den »Gneissen« selbst, wohl aber fast überall in den zahlreichen Pegmatitgängen beobachtet. Almandin mit etwa  $2\%$  *MnO* und sehr wenig *CaO* ist der häufigste Granat, der in den »Gneissen« oft den Cordierit völlig vertritt. Er bildet meist Körner und in Schlfen unvollkommene Ringe, die bei Armuth an Einschlüssen tief blauroth durchsichtig erscheinen, durch

massenhafte Einschlüsse aber schmutzig rothbraun werden. Sie erreichen bis mehrere cm Durchmesser und sind stets sehr rissig. Stets völlig einfach brechend, bilden die Granate in den granitischen Lagen mangelhafte Ikositetraëder, von denen manche nach dem qualitativen Befund sich dem Spessartin nähern. — Derber, sehr grobkörniger, schmutzigbrauner Aplom erfüllt Klüfte, sodann finden sich winzige Adern von lichtgelbgrünem, klaren Topazolith. — Als Ursache optischer Anomalien, nicht im Allgemeinen, sondern speciell derjenigen der Granate, bezeichnet der Verf. nichtisomorphe Beimischungen, welche, in diluter Vertheilung von der krystallisirenden Substanz aufgenommen, schon die erste Anlage des Krystalls beeinflussen. — Unregelmässig von Chlorit durchwachsene, etwas spröde Tafeln von Biotit zeigen auf Spaltflächen Häutchen von Magnetkies, bei dessen Verwitterung sie matt und biegsam werden und schliesslich auseinanderfallen. Pinit besteht öfters aus ziemlich grossblättrigen, nach der Basis des ursprünglichen Cordierites spaltbaren Aggregaten, ist schmutzig graugrün, sehr weich und fühlt sich fettig an. Pseudomorphosen nach Cordierit bilden ferner Jollyit und Thraulit. Ersterer besteht aus lichtgrauen und dunkelbraunen, abwechselnden Schichten, bricht völlig muschelig, hat wachsartigen Glanz; unter dem Mikroskope bildet er serpentinartige schuppigfaserige Aggregate. Er geht über in pechschwarzen Thraulit, der meist Klüfte erfüllt. Die Umwandlung von Cordierit in Pinit erscheint nicht als eine Folge atmosphärischer Verwitterung, sondern als ein mit vulkanischen Processen zusammenhängender Vorgang. Im gleichen Stück kann intacter Cordierit neben umgewandeltem beobachtet werden. Mit Pinit und Jollyit kommen etwas härtere ( $< 3\frac{1}{2}$ ), leberbraune, steinmarkähnliche Massen vor, etwa von der Zusammensetzung des Chloropals. Derbe grünliche Massen, die sich vor dem Löthrohre weiss brennen, sind vorwiegend *Mg*-Silicate. Braune Hornblende in seltenen gabbroartigen Einschlüssen des Erzlagers geht öfters in grüne asbestartige Aggregate über. Desmin bildet bräunlichgelbe spreuähnliche Krystalle.

In Bezug auf die Genesis der Lagerstätte gelangt Verf. vielfach zu gleichen Ergebnissen wie J. Lehmann (vergl. dessen »Untersuchungen über die Entstehung der altkrystallinen Schiefergesteine etc.«, Bonn 1884, S. 173—8, 252—8), insbesondere hinsichtlich des relativen Alters der Falbänder dem Nebengestein gegenüber, sowie in der Hauptsache bezüglich der »Cordieritgneisse« und der »Gneisse« überhaupt, deren nichtgranitische Bestandtheile er als Contactproducte charakterisirt. — Verf. verneint die Möglichkeit einer Entstehung des Erzkörpers aus wässriger Lösung, und zwar auf Grund des Fehlens jeglicher Gangart und des Mangels an Drusenbildungen, ferner mit Rücksicht auf die Beschaffenheit der im Erz eingeschlossenen ringsum ausgebildeten Krystalle. Auch pneumatolytische Processe bei der Erzbildung erscheinen ausgeschlossen. Vielmehr wird die Einpressung eines schmelzflüssigen Erzmagmas angenommen. Dafür sprechen die im Erz eingeschlossenen und mikroskopisches Erz einschliessenden, gerundeten Krystalle von Mineralien aus dem Nebengestein, von denen im Erz nur Sillimanit und Almandin fehlen. Dafür findet sich daselbst der im Gneiss fehlende Andalusit. Die Entstehung des ungemein reichlichen Zinkspinells im Erz und im Nebengestein wird erklärt durch Wechselzersetzung  $Al_2O_3$ -haltiger Silicate mit dem  $ZnS$  des Schmelzflusses. Versuche des Verf. zeigten die kräftige Einwirkung schmelzflüssigen Eisensulfürs unter Luftabschluss auf Graphit-, Thon- und Porzellantiegel, Chamotte etc.

Ref.: E. Düll.

**7. E. Kalkowsky** (in Dresden): **Die Verkiezelung der Gesteine in der nördlichen Kalahari** (Abhandl. der naturwiss. Gesellsch. »Isis« Dresden 1901, 55 ff.).

Den Boden der Salzpfanne von Ntschokutsa bildet ein »Salzpelit«, eine im trockenen Zustande dichte, weisse bis lichtgrüne Masse, feinporös, an der Zunge haftend, von niederem specifischen Gewicht. Dieselbe besteht aus Sandkörnern, Oolithen von Kalk und Thon, Chloriden und Sulfaten von *Na* und *Mg*, geringen Mengen einer in salzhaltigem Wasser löslichen organischen Materie, sowie einer feinkörnigen »Salzpelitsubstanz«, welche Verf. für einen homogenen Mineralstoff hält. Dieser zeigt sehr schwache Aggregatpolarisation, ist vor dem Löthrohre schwer schmelzbar und erreicht unter Wasserverlust und starker Sinterung mehr als Glashärte. Die Analyse der in concentrirter *HCl* und concentrirter Kalilauge schwer löslichen Substanz ergab:

$H_2O$	18,986	$Al_2O_3$	10,643	$CaO$	Spur
$SiO_2$	52,799	$Fe_2O_3$	Spur	$Na_2O$	7,922
		$MgO$	9,650		

Kieselsäure organischen Ursprungs und ihr Transport bei Gegenwart verschiedener Salze und organischer (humoser) Substanzen, in manchen Fällen Verschleppung dieser Reagentien durch Tagwässer haben in der nördlichen Kalahari verkiezelnd gewirkt; Geysirphänomene erscheinen ausgeschlossen.

Ref.: E. Düll.

**8. C. Ochsenius** (in Marburg, Hessen): **Einige neue Vorkommen in der Kalifregion des oberen Zechsteines von Norddeutschland** (Sitz.-Ber. Gesellsch. z. Beförder. d. gesammten Nat.-Wiss. Marburg 1901, 8, 1 ff.).

Eine seltene Varietät dichten Gypses aus dem jüngeren Zechsteinsalz des Ochseniusschachtes bei Ehmen nächst Fallersleben ist lichtbraunroth, stark durchscheinend, sehr politurfähig. — Graues Steinsalz aus 360 m Teufe des Bohrloches am Hundskopf bei Bernhardshall entlässt eingeschlossenes Gas (mit 70%,  $CO_2$ ) beim Auflösen in Wasser nicht bloss knisternd, sondern mitunter explosionsartig.

Ref.: E. Düll.

**9. L. Jaczowsky** (in St. Petersburg): **Die J. P. Alibert'sche Graphitit-lagerstätte nächst dem Botogolsky-goletz** (Exploration géol. et min. l. l. d. chemin de fer de Sibérie, St. Pét. 1899, 11, 48—56. Russ. mit französ. Résumé).

Feinkörniger Nephelin-Augit-Syenit vom Botogolsky-goletz enthält einen Pyroxen von folgender Zusammensetzung:

$SiO_2$	38,00	$Na_2O$	2,80
$Al_2O_3$	8,57	$K_2O$	0,27
$Fe_2O_3$	39,54	Glühverlust	1,63
$CaO$	11,50		102,31

$FeO$  wurde nicht getrennt bestimmt. Der hohe Glühverlust entspricht wahrscheinlich einem nicht völlig zu beseitigenden Graphitgehalte. Es berechnet sich ein Gehalt an 21,29% Aegirin ( $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$  —  $K_2$  auf *Na* umgerechnet —); der sehr stark basische Rest deutet auf das Vorherrschen eines Silicates  $MeR_2SiO_6$ .

Der Graphit vom Botogolsky-goletz stellt die beiden Luzi'schen Varietäten

»Graphit« und »Graphitit« dar. Die durch Alibert ausgebeuteten Massen gehören der Varietät an, welche nach der Behandlung mit rauchender  $HNO_3$  sich nicht aufbläht. Im Syenit verstreute Butzen geben zuweilen jene Reaction. — Bei einer Versuchsreihe, welche den Grad der Abhängigkeit des specifischen Gewichts von der Constitution des Graphites zeigen sollte, differirten die an constanten Portionen mittelst des Pyknometers erhaltenen Resultate bis zu 0,26, trotz aller Sorgfalt bei der Reindarstellung des Materials durch öfters wiederholte successive Behandlung mit  $HF$ ,  $H_2SO_4$  und  $HCl$ . Bessere Resultate wurden erzielt mittelst Thoulet'scher Lösung (spec. Gewicht 1,5). Graphit aus dem krystallinischen Kalkstein vom Name-Jelga-Ufer zeigte das specifische Gewicht  $< 2,35$ , Graphitit von der Alibert-Mine 2,235—2,412. Letzterer erscheint demnach als ein Gemenge verschiedener C-Modificationen. Der Graphitit verbrennt sehr rasch in einem Sauerstoffstrome und nimmt in der Flamme des Muencke-Brenners sehr rasch an Gewicht ab; weit schwerer verbrennlich zeigte sich der vorhin erwähnte Graphit, der auch der Einwirkung von Bertholet'schem Salz  $+ HNO_3$  hartnäckig widersteht.

Verf. bleibt im Gegensatze zu E. Weinschenk bei der Luzi'schen Einteilung in Graphit und Graphitit und wendet für die Alibert'sche Lagerstätte demnach die Bezeichnung »graphititisch« an. Die Eigenschaften des Graphites und eingehende theoretische Betrachtungen führen ihn zu folgender Anschauung über den Ursprung des Alibert'schen Graphitlagers. Syenit durchsetzt eine Reihe von Kalken und Graphitschiefern; aus der Kohle dieser sedimentären Gesteine leitet sich die Graphitführung des Syenits ab. Das Syenitmagma hat grössere und kleinere Bruchstücke jener Gesteine eingeschlossen, theils mehr oder weniger umgewandelt, theils resorbirt. Dabei wurde kohlige Materie in ähnlicher Weise modificirt, wie Koks und Holzkohle im Hochofen in Graphitit übergehen und in die Schlacke eingebettet werden. Im vorliegenden Falle hat sich ausser Graphitit auch Graphit gebildet, Graphitit wahrscheinlich unter ähnlichen Bedingungen, unter denen Moissan diese Substanz aus Holzkohle bei sehr hoher Temperatur erhielt, die kleinere Menge Graphit dagegen — wie bei entsprechenden Moissan'schen Versuchen — durch ursprüngliche Lösung des Kohlenstoffs im geschmolzenen Magma und nachträgliche Krystallisation aus der sich abkühlenden Masse. Verf. will nicht behaupten, dass die gesammte kohlige Materie der Alibert-Minen Graphitit sei. Jedenfalls ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Reaction, welche amorphen Kohlenstoff in krystallinischen umgewandelt hat, mehrere Varietäten des letzteren zu erzeugen vermochte. Druck im Verein mit der leichten Löslichkeit kohligter und bituminöser Substanz aus Pflanzenresten haben bei der Graphitbildung unter dem Einfluss eines regionalen Metamorphismus zusammengewirkt, wobei unter Umständen Druck als Aequivalent für erhöhte Temperatur gelten kann. Freilich ist kein Beispiel bekannt, welches direct zeigt, dass Graphit bei niedriger Temperatur krystallisirt. Nur indirect lassen Moissan'sche Versuche auf eine solche Möglichkeit schliessen. Verf. glaubt den intermediären Uebergang des Kohlenstoffs in  $CO$  oder  $CO_2$  bei der Graphitbildung ausser Betracht lassen zu müssen. Er nimmt vielmehr an, dass im Contactbereiche der gelöste Kohlenstoff unter Druck sich nachträglich graphititisch ausgeschieden hat. Das gangförmige Auftreten des Graphites lässt sich auf die Sublimirbarkeit des letzteren zurückführen. E. Weinschenk's bekannte Hypothese wird von L. Jaczewsky bestritten, der seine Anschauung auch für die Graphitlagerstätten von Passau und Schwarzbach anwendbar hält.

Ref.: E. Düll.

10. E. Koch (in Berlin): **Der Vulkan Etinde in Kamerun und seine Gesteine** Sitz.-Ber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss., Berlin 1901. 18. 400—417.

In den eigentlichen Nepheliniten des Etinde zeigt der Nephelin sehr häufig eine scharf ausgeprägte Zwillingbildung und dabei nicht die optischen Eigenschaften eines hexagonalen Minerals. Sechseckige Schnitte zerfallen bei + Nicols in sechs doppelbrechende Felder, von denen einander gegenüberliegende bei Anwendung des Gypsblättchens sich häufig nicht gleich färben. Einzelkrystalle zeigen Winkel der Auslöschungsrichtung mit  $c$  bis  $8^\circ$ . Annähernd hexagonale Schnitte löschen unter  $5-8^\circ$  zur Hexagonseite aus;  $15-20^\circ$  beträgt der Auslöschungswinkel in Schnitten mit geringster Doppelbrechung. Vorliegender Nephelin ist anscheinend triklin, und die hexagonale Combination  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  zerfällt in  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{0\bar{2}1\}$ .

Die Hauptschwingungsrichtungen der einzelnen Sektoren ergeben sich aus folgenden Beobachtungen.  $b$  bildet in hexagonalen Schnitten mit der Randkante Winkel von  $10-15^\circ$  in einem Feld mit — Bisectrix Axenwinkel klein'. Der gegenüberliegende Sector zeigt eine gleichfalls fast centrische + zweite Bisectrix,  $b$  bildet mit der Randkante Winkel von  $5-8^\circ$ . In solchen Fällen muss  $\{10\bar{1}1\}$  Zwillingsebene sein. Zwillingbildung nach '3365' liegt nicht selten vor, wenn der gegenüberliegende oder ein benachbarter Sector das fast centrische Axenbild ungefähr  $\perp$  der Axenebene zeigt und  $a$  mit der zugehörigen Hexagonkante einen Winkel von  $5-8^\circ$  bildet. In den verzwilligten Individuen liegen in der Ebene gleichwerthige Elasticitätsachsen annähernd  $\parallel$ . Ein drittes Zwillingsgesetz leitet sich aus folgenden Erscheinungen ab. Ein annähernd hexagonaler Schnitt zerfällt in sechs Theile, von denen jeder in annähernd gleicher Weise im convergenten Lichte ein excentrisches Bild um die spitze — Bisectrix zeigt. In entsprechenden prismatischen Schnitten bilden die  $c$ -Axen beider Individuen Winkel von  $45-50^\circ$ . Daraus leitet sich annähernd die Zwillingsebene  $20\bar{2}1$  ab. Die Eigenschaften des Minerals stimmen durchaus auf Nephelin u. a. ist der mittlere Brechungsexponent = 1,5376'. Die beschriebenen Zwillingbildungen finden sich an Einsprenglingen, deren Grösse zwischen 0,2 mm und meist nicht über 1,5 mm schwankt.

Ref.: E. Düll.

11. W. Salomon (in Heidelberg): **Ueber neue geologische Aufnahmen in der östlichen Hälfte der Adamellogruppe** (Ebenda 8, 170—185).

Unter dem Einflusse von Granit, hauptsächlich aber von Tonalit, treten in phyllitartigen Gesteinslagen — in etwa  $2-2\frac{1}{2}$  km vom Contact im Borzago- und Breguzzothale — den Schichtenflächen  $\parallel$  gelagert Staurolith und Andalusit auf, zum Theil in ganz ansehnlicher Grösse. An ersterem findet sich  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ; Prismenwinkel =  $50^\circ 17'$  gemessen; Zwillingbildung selten, beobachtet nach '232'. Beide Mineralien finden sich in Gesteinen, die sonst makroskopisch keine Spur von Contactmetamorphose erkennen lassen.

Ref.: E. Düll.

12. J. B. Wiesbauer in Duppau: **Theralith im Duppauer Gebirge** (Sitz.-Ber. d. deutschen naturw.-medic. Ver. f. Böhmen »Lotos« 1901. 3. 4).

Die Tephrite um Duppau, besonders im Osten, sind häufig Mandelsteine und enthalten Drusen meist sehr kleiner Philippsite.

Ref.: E. Düll.

**13. C. Schmidt (in Basel): Wulfenit aus der Mine Collioux bei St. Luc im Val d'Anniviers (Wallis) (Eclogae geolog. Helvet., 1901, 7, 139—140).**

Das Ausgehende der Quarzbank in der Mine Collioux ist stellenweise bekleidet von Wulfenit, wachsgelben diamantglänzenden tetragonalen Täfelchen von 1—3 mm Kantenlänge, die entweder einzeln dem Quarzit aufsitzen oder in der Nähe von Bleiglanzneren und auf denselben Krusten bilden. Charakter der Doppelbrechung —. Die Krystalle zeigen nur {001}, {111}; Winkel (111):(001) gemessen  $65^{\circ} 50'$ , berechnet  $65^{\circ} 51'$ . Möglicherweise ist der Wulfenit erst im Laufe der letzten 50 Jahre entstanden. Viel seltener bildet recenter Cerussit Büschel dünner Prismen.

Ref.: E. Düll.

**14. K. Weiss (in Weyer a. d. Enns, Ob.-Oesterr.): Der Staurolith in den Alpen (Zeitschr. d. Ferdinandeums f. Tirol u. Vorarlberg, Innsbruck 1901, 45, 3. F., 129—171).**

Die an Literaturnachweisen sehr reiche Arbeit bringt folgende Ergebnisse: {110} fehlt nie; {001} fehlt seltener (Gotthard, Schneeberg, Fatscherthal; {110} meist ohne {010} findet sich am Patscherkofl, im Tschenglsler-, Martell- und Fatscherthal; {010} herrscht vor am Schneeberg; {101} häufig, untergeordnet, fehlt am Patscherkofl. Ein Krystall vom Pizzo Forno (Gotthard) zeigt {201}, {106} und {1.0.10}, {400} wurde nur am Gotthardvorkommen beobachtet. Die Combination {110}, {101} ist häufig im Fatscherthale. {032} als Zwillingssebene wurde selten, z. B. am Patscherkoflvorkommen gefunden. Die Härte sinkt bis auf 2 bis 3 herab am Patscherkofl und im Gschnitzthal. Nach {010} zeigt sich vollkommene Spaltbarkeit bei vorzüglichem Glanze. Staurolith vom Patscherkofl hat besonders deutlichen Pleochroismus (*a* sehr licht oder gelblichgrün, *b* etwas dunkler gelb mit Stich ins Röthliche, *c* sehr dunkelgelb) und ausgeprägte Absorption  $a < b < c$ . — Derselbe, wie auch der vom Sendesthale, ist einschliessreich, ärmer daran der vom Gotthard, Schneeberg, Sellrain. Ilmenit ist || {100} orientirt, Biotit (am Sendesthalvorkommen) ist entsprechend der Gesteinsstruktur eingelagert. An primären Einschlüssen im Staurolith finden sich: Granat, Quarz, Turmalin, Biotit, vereinzelt Muscovit, Rutil, Zirkon, Titanit (am Patscherkofl), Magnetit, Ilmenit, graphitoide Substanz. Secundäre Einschlüsse bilden Muscovit, (Chlorit aus Staurolith?), Chlorit aus Biotit, Leukoxen aus Ilmenit, Limonit aus Granat.

Muttergestein des Staurolithes ist Glimmerschiefer, seltener Gneiss und Phyllit (Contactgestein), vereinzelt Talkschiefer (Erzwies), Paragonitschiefer (Gotthard), Fuchsite (Greiner) und Marmor (Crevola d'Ossola). Den Staurolith begleiten: Granat {110}, auch {110}, {211}, Cyanit und ringsum begrenzter Turmalin. Zuweilen liegen die Staurolithe || zur Schieferung, oder radiär um Granat (Schneeberg). Die Staurolithschiefer lagern concordant mit Glimmerschiefer oder Gneiss, Phyllit, Thon- oder Hornblendeschiefer.

Genauer präcisirt werden die Fundortsangaben für Patscherkofl, Schneeberg, Sterzing, Gotthard. Neue Fundorte sind: Gaschurn und Verbellnerthal im Montavon; Mathon und Galtur am Ausgange des Paznaunerthales; Tschupbach bei Tösens; Wallfahrtsjöchel zwischen Kaunser- und Pitzthal, am Loibis zwischen Pitz- und Oetzthal; Gegend bei Wenss und Tumpen; Brechkogel; bei Platten (Sölden) im Oetzthal; in der Hochederguppe: Hochederspitz, Kamm vom Tajeneck zum Birschkogel, Mugkogel, Metzenjoch, Flauringerschartel,

Grieskogel; im Sellrain: Kruspesthal, Juifenau, Mure bei Gries, Seiges, Fatscher-, Sende- und Axamerthal; im Stubai: Gebiet von Vulpmes bis Mieders gegen die Waldrast, Uebergang ins Fatscherthal und Pinniserjoch; im Gschnitzthal: innerster Theil beim Lauterersee und bei der Bremerhütte, Sandesthal; Uebergang aus dem Pfersch- ins Gschnitzthal; im Vinschgau: Schlinig-, Matscher-, Lichtenberger-, Tschenglis-, Eysers-, Schlandernauner-, Martell- und Ultenthal; Venedigergruppe: St. Johann im Wald, Gegend bei Windisch-Matrei, Dorferalpe. Nach der Aehnlichkeit der Staurolithkrystalle, des Muttergesteins, der genetischen Verhältnisse, sowie nach dem gleichartigen Fortstreichen der Schiefer und der Gebirgstektonik ergaben sich zwei nördliche, eine centrale und eine südliche Verbreitzungszone; letztere zerfällt im Westen in eine Doppelzone.

Der Staurolith ist selten ein Contactproduct, meist ein primäres, accessorisches Gesteinselement, entstanden — nach der Annahme des Verfassers — durch die Regionalmetamorphose der Schiefer. Prof. E. Döll

Ref.: E. Dūll.

**15. C. Schmidt (in Basel): Untersuchungen einiger Gesteinsulten, gesammelt in Celebes von P. und F. Sarasin (Anhang zu: Materialien zur Naturgeschichte der Insel Celebes von P. und F. Sarasin, Bd. 4: Entwurf einer geographisch-geologischen Beschreibung der Insel Celebes. Wiesbaden 1904, 1—28).**

**Krokydolithschiefer vom S.-Abhange des Takalekadjö-Gebirges zeigt mikroskopische Büschel || a gestreckter Krokydolithsäulchen; Auslöschungswinkel bis 46°; Pleochroismus: a dunkel blaugrün, b blaviolett, c licht grünlichgelb; spaltbar nach (110) und (010). Einschlussreiche Splitter schmelzen leicht; die Löthrohrflamme färbt sich dabei intensiv gelb. Unmittelbarer Begleiter ist Klinochlor.**

Ref.: E. Düll.

**16. J. Morozewicz (in St. Petersburg): Der Magnetberg (Gora Magnitnaja) und seine Umgebung** (Mém. Comité Géolog. 1904, 18. Französisches Résumé 70—104).

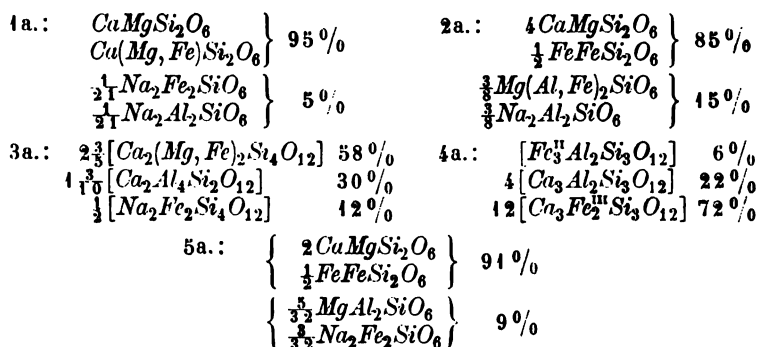
Der Magnetberg (577 m) erhebt sich aus der Ostabdachung des südlichen Ural, 65 km südlich von Verchne-uralsk, und besteht, wie seine Umgebung, im Wesentlichen aus Eruptivgesteinen (Graniten, Dioriten, Syenit-Trachyten,

	1.	1a.	2.	2a.	3.	3a.	4.	4a.	5.	5a.
<i>SiO<sub>2</sub></i>	51,72	52,6	49,42	50,1	44,16	46,4	36,89	36,6	50,65	50,7
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,00	1,1	4,77	4,4	11,72	11,5	6,22	6,2	2,26	2,6
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	2,14	1,6	3,95	3,4	4,40	4,1	23,49	22,6	2,42	2,4
<i>FeO</i>	5,75	5,8	6,25	6,1	7,25	7,4	2,23	2,6	11,20	11,5
<i>MnO</i>	0,20	—	0,20	—	0,35	—	0,42	—	0,60	—
<i>CaO</i>	23,63	23,8	17,91	19,0	21,98	22,4	29,97	32,0	17,87	17,9
<i>MgO</i>	13,77	13,9	14,41	15,0	5,44	6,6	Spur	—	14,37	14,0
<i>K<sub>2</sub>O</i>	Spur	—	Spur	—	0,82	—	—	—	Spur	—
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	1,13	1,2	1,90	2,0	1,11	1,6	—	—	0,82	0,9
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,59	—	1,51	—	1,58	—	0,97	—	0,58	—
	99,93	100,0	100,32	100,0	98,81	100,0	100,19	100,0	100,77	100,0
Sp. G. (21° C.)	3,330	—	3,198	—	3,311	—	3,701	—	3,196	—

Diabasen), metamorphen krystallinen Gesteinen und wenig mächtigen Sedimentgebilden.

Analysen isolirter Mineralien: 1., 2. Diopsid aus Augit-Diorit vom Berge Atatsch; 3. Augit; 4. Granat, hervorgegangen aus Augit, bildet mächtige Adern in Augit-Feldspathgestein vom Berezovaia; 5. Augit aus Augit-Labradorporphyrit vom Atatsch. Die Zahlen sub 1a. bis 5a. entsprechen den aus den Analysen abgeleiteten Formeln.

(Siehe die Zusammenstellung Nr. 1. bis 5a. auf S. 202 unten.)



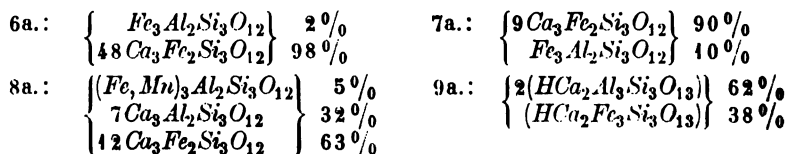
6. Granat (wachsgelb, körnig; annähernd reiner Melanit, aus Granatfels mit Quarzement vom Atatsch, Uzianka, Dalnaia; Krystalle in Hohlräumen zeigen {211} oder {110} {211}).

7. Granat (im wesentlichen Melanit; aus Granat-Concretionen).

8. Granat (schöne und grosse Krystalle, Melanit-Grossular, aus Gängen vom Uzianka-Berge).

9. Epidot, aus Granat hervorgegangen, vom Magnitnaia-Berge.

	6.	6a.	7.	7a.	8.	8a.	9.	9a.
SiO <sub>2</sub>	35,28	35,6	35,00	35,6	35,08	37,1	36,58	37,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,4	2,15	2,1	8,39	8,2	20,62	20,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,31	30,8	30,44	28,3	21,09	19,8	16,68	16,8
FeO	0,28	0,9						
MnO	0,46	—	0,48	—	0,87	—	0,20	—
CuO	32,93	32,3	31,47	29,7	32,98	32,7	23,29	23,2
MgO	Spur	—	Spur	—	Spur	—	0,24	—
H <sub>2</sub> O	0,98	—	1,36	—	0,69	—	2,27	1,8
	100,34	100,0	100,87	100,0	100,58	100,0	100,25	100,0
Sp. Gew.	3,814	—	—	—	3,682	—	3,445	—

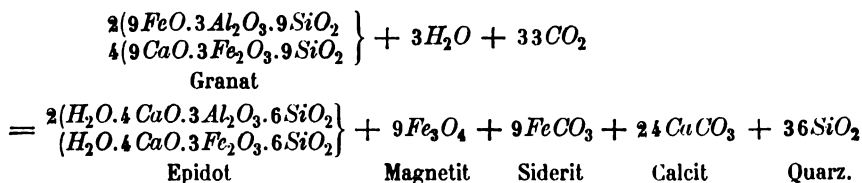


Die Granate sind hauptsächlich aus Augiten entstanden und gehen selbst sehr häufig in Epidot über. Am Magnitberge ist die Paragenesis vieler Proben:

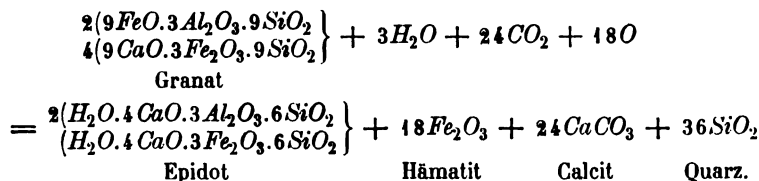


Granat, Epidot, Magnetit und Hämatit, Calcit, Quarz. Der Epidot entsteht in Rissen des Granats ähnlich wie Serpentin in Olivin. Für seine Bildung wurden folgende Processe angenommen:

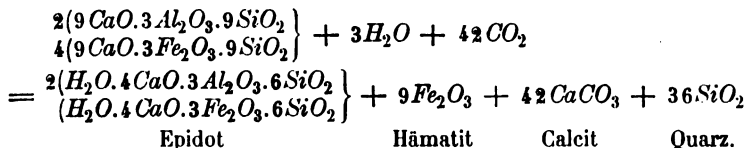
I. (Einwirkung  $O_2$ -freien,  $CO_2$ -haltigen Wassers auf Granat [Almandin + Melanit]):



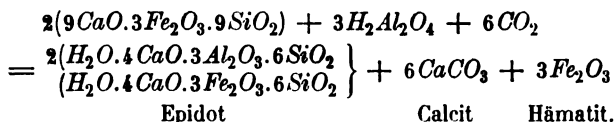
II. (Einwirkung  $CO_2$ - und  $O_2$ -haltigen Wassers auf denselben Granat):



III. (Einwirkung von  $CO_2$ -haltigem Wasser auf Granat [Melanit + Grossular]):



IV. (Zersetzung von reinem Melanit unter Zufuhr von Thonerdehydrat):



Magnetit stellt oft enorme compacte Massen mit schwarzer Oberfläche und reichlich eingeschlossenem Quarz dar; in Geoden zeigt er {111} und {110}. Sonst schliesst er häufig Granat ein. An vielen Punkten geht er theilweise in »Martit« über. Hämatit findet sich ausserdem im Granatfels in Form wohl- ausgebildeter blätteriger Krystalle. Poröser Hämatit enthält Quarz, Kaolin und Pyrit.

Die Eisenerze der Localität finden sich in Form von grösseren Massen, Nestern oder Lagern unregelmässig eingeschlossen in granatisirten, epidotisirten und kaolinisirten Gesteinen, welche auf meist mechanisch und chemisch veränderten primären Augit-Feldspathgesteinen lagern. Je stärker die granatführenden Gesteine verändert sind, desto reicher sind gewöhnlich die Erzlagertstätten.

Nach der Ansicht des Verfs. sprechen gegen die Entstehung der Erzlager des Magnitnaia als Schlieren, sowie gegen einen magmatischen Ursprung derselben die obwaltenden geologischen und petrographischen Verhältnisse. Es er-

scheint ihm vielmehr plausibel, dass auf hydromechanischem und hydrochemischem Wege, bei Gelegenheit der Abrasion und Denudation durch den Einfluss  $\text{CO}_2$ -haltigen Wassers, die aus Augit-Feldspathgestein hervorgegangenen Granatfelse des Magnetberges wie ein unerschöpfliches Reservoir durch ihre Zersetzung bis zu 30% der Granatsubstanz freie Eisenoxyde liefern konnten. Augit einerseits, Quarz und Calcit andererseits stellen das erste und das letzte Stadium in dem Cyklus der hydrochemischen Vorgänge dar, welche in gewissen Fällen — so hier am Magnetberge — die Abspaltung und Anhäufung einer beträchtlichen Menge freier Eisenoxyde zur Folge hatten, wobei Granate und Epidot als Zwischenstufen auftraten. Chlorit erscheint nur im ersten Stadium der Augitzersetzung. Der Epidot tritt nur selten in deutlich sichtbaren gelben Nadeln auf. Beide liefern als Endproducte Eisenoxyde, Kieselsäure, Carbonate, Glimmer und Talk.

Ref.: E. Düll.

**17. V. Hansel (in Wien): Ueber einige Eruptivgesteine von der Inselgruppe der neuen Hebriden** (Jahresber. d. k. k. Staatsoberrealschule im XVIII. Bezirk von Wien 1904, 16, 1—56).

*Ca-Na-Feldspath-Einsprenglinge* in porphyrischen Andesiten von den Inseln Espiritu santo (Merena), Mallicolo und Sandwich (Efat, Vaté), oft von Mikrotinhabitus, zeigen {010}, {001}, {110}, {1 $\bar{1}$ 0}, {201} und {101}; Verzwillingung meist nach dem Albit- und Karlsbader, seltener nach dem Periklingesetze; Zahl der Zonen an einem Individuum bis 30; die Kerne sind bisweilen fast reiner Anorthit, die übrigen Zonen gehen bis zum Oligoklas über, bei nach aussen hin abnehmender Breite der Lamellen und Abnahme der Basicität gegen den äusseren Rand jeder Zone hin. Nicht ohne Recurrenzen nimmt im Allgemeinen die Basicität in den äusseren Zonen ab. Zonar angeordnete Einschlüsse liegen meist im inneren Theile einer Zone und nehmen gelegentlich in äusseren Zonen an Grösse ab.

Anorthoklas in andesitischen Laven von der Insel Sandwich liess an sehr kleinen Individuen ausser *P*, *M*, *y*, *l*, *T* vereinzelt {0 $\bar{2}$ 1} und {021} erkennen, mitunter Zwillingsstreifung nach *M*.

Ausser den gewöhnlichen Umwandlungen der Plagioklase wurde in einem stark durchkieselten Hornblende-Augitandesit von Espiritu santo eine weitgehende Verdrängung des Feldspaths durch Tridymit beobachtet, der sich auch in Hohlräumen ähnlicher Gesteine findet. — Der Klinopyroxen der Andesite gleicht basaltischem Augit mit {100}, {010}, {110} und {111}, selten {102} und {011}; Farbe schwarz bis grünlich. Die positiven Axenwinkel sind  $54^\circ$ — $58^\circ$ ,  $c:c$   $42^\circ$ — $47^\circ$ , ohne ein einheitliches Verhältniss zwischen beiden Reihen von Winkelwerthen. Bei Zonarstruktur der Einsprenglinge ist  $c:c$  des Randes  $>$  als im Kern. — Hypersthen, nur nach {110} gut spaltbar, mit {010}, {100}, {110} und {212}, erscheint nur innerhalb hyalopilitischer oder vitrophyrischer Grundmasse.  $2V_a = 62^\circ$ — $68^\circ$ , entsprechend 47—41%  $\text{FeSiO}_3$ . Im gleichen Gestein entspricht das Maximum für  $2V_a$  des Hypersthens der geringsten Auslöschungsschiefe des Augits; der *Fe*-Gehalt beider Mineralien correspondirt direct in den untersuchten Gesteinen.

Apatit zeigt ausser {10 $\bar{1}$ 0}, {0001} bisweilen {10 $\bar{1}$ 1} oder {11 $\bar{2}$ 0}. Braune Individuen zeigen deutlich Pleochroismus und Absorption  $E > O$ . Er hat dann viele, meist central gehäufte und nach *c* gestreckte Gaseinschlüsse. — Trachytoider Hornblende-Andesit von der S.-O.-Küste der Insel Espiritu santo enthält Pseudop-

morphosen von Epidot nach Plagioklas als Einsprenglinge. — In augitführenden Hornblende-Andesiten (ca. 10 Seemeilen nördl. von Cap Lisburn) tritt eine Hornblende als Zwischenklemmungsmasse zwischen Feldspathen auf mit dem Pleochroismus *a* hellbräunlichgelb, *b* orangeroth, *c* dunkelblutroth; Absorption  $a < b < c$ ;  $c:c$  auf (010) =  $4^{\circ}$ – $6^{\circ}$ .

Zersetzte Olivineinsprenglinge in Augit-Andesit von Espiritu santo lassen noch {100}, {010}, {110}, {021} und {001} erkennen.

In Diabasporphyriten von der S.-Küste von Espiritu santo sind, ähnlich wie in Melaphyren von der gleichen Insel, säulen- oder dicktafelförmige, grünlich-graue *Ca-Na*-Feldspathe durch *M*, *P*, *l*, *T*, *y* und *x* begrenzt; die Zersetzung ist in den Kernen stärker als in den saureren Randzonen; Zwillinge meist nach dem Albitgesetze. Im gleichen Gestein haben idiomorphe Augite vorwiegend {111} als Endflächen und sind oft verzwilligt in Form schmaler nach (100) eingeschalteter Lamellen.  $c:c$  maximal  $43^{\circ}$ .  $2V_{\gamma}$  vereinzelt =  $51^{\circ}$ .

Augit-Einsprenglinge in Melaphyren von Espiritu santo weisen ausser dem gewöhnlichen Typus basaltischer Augite eine Form mit stark verkürzter *c*-Axe und {011} neben {102} als Endflächen auf.  $c:c < 43^{\circ}$ , Axenwinkel  $51^{\circ}$ – $56^{\circ}$ . Zersetzte Olivine aus dem gleichen Gestein zeigen {100}, {010}, {110}, {011}, {021}.

Ref.: E. Düll.

18. C. Klein (in Berlin): Ueber den Brushit von der Insel Mona (zwischen Haiti und Portorico) (Sitz.-Ber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. Berlin 1904, 720–725).

In Guanohöhlen auf Mona finden sich oft wachsgelbe Krystalle, die, nach einer Fläche gut spaltbar, eisenhaltigem Gyps ähneln. Die Zusammensetzung entspricht aber einem Brushit-artigen Mineral.

Analysirt durch Finkener:			Berechnet auf anhydritfreie Substanz (Klein):	Der Formel $2CaO.H_2O.P_2O_5 + 5\frac{1}{2}H_2O$ entsprechen:
$H_2O$ (bis $200^{\circ}$ )	25,17	—	—	—
$H_2O$ (bis ca. $600^{\circ}$ )	—	30,88	Glühverlust: 31,09	31,54
$CaO$	—	30,83	30,69	30,18
$P_2O_5$	—	37,96	38,22	38,28
$SO_3$	—	0,49	—	—
		100,16	100,00	100,00
Spec. Gew.	2,28			

Ein weisser Ueberzug der Krystalle wurde mikroskopisch als Anhydrit erkannt. Der Name Stoffertit<sup>1)</sup> wird vorgeschlagen, falls es sich um neues, im Vergleich zum Brushit  $H_2O$ -reicheres Mineral handeln sollte; Verf. neigt aber mehr der Auffassung zu, dass nur ein diverser  $H_2O$ -Gehalt des Brushits vorliegt.

Das monokline Mineral zeigt (unter Zugrundelegung des Axenverhältnisses in E. S. Dana, Mineralogy 1892, 828).

	Beobachtet:	Berechnet:
$b:n = (010):(011) =$	$71^{\circ}15'$	$71^{\circ}13'$
$n:n = (011):(0\bar{1}1)$	37 31	37 34

1) Dr. Stoffert hat die Krystalle gesammelt.

Die Projection eines nicht messbaren Orthodomas bildet auf (010) mit derjenigen von (011) einen Rhombus mit dem spitzen Winkel  $21^{\circ}30'$ .  $c = b$ ;  $b : a = 14^{\circ}30'$  für *Li*-Licht,  $15^{\circ}30'$  für *Na*-Licht,  $16^{\circ}30'$  für *Tl*-Licht.  $a : c$  (im spitzen Winkel  $a/c$ ) =  $9^{\circ}15'$  (*Li*),  $10^{\circ}15'$  (*Na*),  $11^{\circ}15'$  (*Tl*). Unter Bezeichnung von  $\alpha > \beta > \gamma$  (Des Cloizeaux) ist  $\alpha$  des Anisöls (1,55) nahezu  $= \beta$  des Krystalls (1,545). Die Axenwinkel in Anisöl entsprechen den wahren  $2I'$  und wurden gemessen:

	I	II
<i>Li</i>	$86^{\circ}44'$	$86^{\circ}0'$
<i>Na</i>	$86^{\circ}10'$	$85^{\circ}43'$
<i>Tl</i>	$85^{\circ}43'$	$85^{\circ}26'$

Für *Na*-Licht sind (gemessen mittelst Totalreflectometer)  $\alpha = 1,5509$ ,  $\beta = 1,5455$ ,  $\gamma = 1,5392$ . Daraus berechnet sich  $2V_{aNa} = 85^{\circ}16'$  (gemessen  $85^{\circ}43'$ ).

Ref.: E. Düll.

**19. H. Bücking** (in Strassburg i/E.): **Grosse Carnallitkrystalle von Beienrode** (Sitz.-Ber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. Berlin 1901, 539—542).

Weingelber Carnallit vom Kalisalzwerke Beienrode bei Königsutter enthält 8,80% *Mg*, 43,51% *K*, 38,16% *Cl* (sehr nahe  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ). Die Krystalle (bis 8 cm lang und breit, bis 6 cm dick) zeigen {001} meist ziemlich gross, ermangeln der Flächen {101} und {023}; im übrigen ähneln sie dem Stassfurter Vorkommen, mit welchem sie unter Zugrundelegung von  $a : b : c = 0,5968 : 1 : 1,3891$  gemein haben: {001}, {113}, {112}, {111}, {110}, {011}, {021}, {010}. Mittelst Anlegegoniometer wurden neu bestimmt: 1)  $n\{103\}$ , vereinzelt als gerade Abstumpfung der vorderen Polkante von {113}; 2)  $t\{114\}$ , mehrmals, zum Theil ziemlich breit; 3)  $u\{118\}$  immer ziemlich schmal; 4)  $h\{032\}$ , vereinzelt, ziemlich schmal; 5)  $g\{012\}$ , vereinzelt, ziemlich gross; 6)  $v\{136\}$ , einmal mit {012} zusammen; {012}, {136}, {142} deutlich in einer Zone; in einem weiteren Falle war {136} sehr ansehnlich. 7)  $w\{126\}$  neben {136} vereinzelt, gross und wohlausgebildet; die Combinationskante  $(\bar{1}\bar{2}6) : (1\bar{3}6)$  annähernd || der Combinationskante  $(\bar{1}\bar{2}6) : (\bar{1}\bar{1}4)$ .

	Beobachtet:	Berechnet:
$n : c = (103) : (001) = 38^{\circ}$		$37^{\circ}48'$
$n : s = (103) : (113)$	20	19 59
$t : c = (114) : (001)$	35	34 8
$u : c = (118) : (001)$	18	18 43
$h : c = (032) : (001)$	$63\frac{1}{2}$	64 21
$g : c = (012) : (001)$	$33\frac{1}{2}$	34 23
$v : c = (136) : (001)$	38	38 30
$v : g = (136) : (012)$	17	17 40
$v : o = (136) : (112)$	25	26 6
$w : c = (\bar{1}\bar{2}6) : (1\bar{3}6)$	$30\frac{1}{2}$	31 8
$w : s = (\bar{1}\bar{2}6) : (\bar{1}\bar{1}3)$	$16\frac{1}{2}$	16 2

Die nicht zerfliesslichen Krystalle verhalten sich an der Luft etwa wie Steinsalz; besonders widerstandsfähig gegen Auflösung sind {001} und {111}. — Bis 3 cm lange Flüssigkeitseinschlüsse mit grosser, leicht beweglicher Libelle enthalten

wasserhellen Sylvin (bis 1 cm Kantenlänge), daher der höhere  $KCl$ -Befund der Analyse.

Unter den stets spiegelnden Begrenzungsflächen der Flüssigkeitseinschlüsse waltet {001} vor. Der spärliche Rückstand bei der Auflösung in Wasser ist flockiges  $Fe(OH)_3$ , mikroskopischer, rings ausgebildeter, wasserheller Quarz, ein gelbgrünes, schwach pleochroitisches, prismatisches, rhombisches Mineral (vielleicht Pyroxen). — Die optischen Merkmale stimmen mit den Angaben von Des Cloizeaux. Gemessen wurde:

$Li$ :	$2E = 117^{\circ} 40'$	$2H_a = 69^{\circ} 4'$	$2H_o = 109^{\circ} 10'$
$Na$	118 14	69 35	109 37
$Tl$	119 30	70 39	110 22

Daraus folgt:	$2V_a = 69^{\circ} 39' (Li)$	$\beta = 1,4985$
	69 51 ( $Na$ )	1,4992
	70 19 ( $Tl$ )	1,5002.

Ref.: E. Düll.

**20. H. Rosenbusch** (in Heidelberg): **Studien im Gneissgebirge des Schwarzwaldes. II. Die Kalksilicatfelse im Rench- und Kinziggneiss** (Mitthlg. Grossh. Bad. Geolog. Land.-Anst. 1904, 4, 369—395).

Augite in Paraaugitgneiss des Grundbauernhofes bei Rohrbach, bis 15 mm gross, hellgrünlichgrau, zeigen makroskopisch eine wenig vollkommene Spaltbarkeit nach {110}, {010} und {100}, mikroskopisch eine sehr gute nach {110}. Vereinzelte brauchbare Schimmermessungen ergaben den seitlichen Prismenwinkel  $= 87^{\circ} 2'$ .  $c:c$  im Mittel  $= 43^{\circ} (39^{\circ} 47' - 46^{\circ} 20')$ .  $\gamma - \alpha = 0,023$ ;  $2V = 54^{\circ} 42'$  für  $\beta = 1,678$  (nach der Mallard'schen Methode). Fast durchgängig findet sich eine polysynthetische Zwillingsbildung nach {100}, die oft nach Zahl und Dünne der Lamellen keinem Plagioklas nachsteht, vereinzelt polysynthetische Zwillingsbildung nach {001}.

Grosse Krystalloide vom Grundbauernhof ergaben:

$SiO_2$	49,68	$Fe_2O_3$	5,07	$MgO$	11,13
$Al_2O_3$	0,22	$FeO$	8,86	$CaO$	24,44
		$MnO$	0,66		99,76

Nach dem Verhältniss  $FeO:Fe_2O_3$  in Bauschanalysen schwankt die Zusammensetzung dieses Augites nach der Richtung eines  $Fe$ -reichen Diopsids hin.

In Paraamphibolgneissen von Ladstadt fand sich neben Bytownit ein vorläufig als Pseudomejonit bezeichneter feldspathoider Gemengtheil. Derselbe ist hexagonal oder quadratisch, gut spaltbar || der Basis, meist dicktafelig.  $c = a$ .  $\alpha$  grösser als beim Quarz, beträchtlich kleiner als bei Pargasit.  $\gamma - \alpha < 0,042$  (mit dem Compensator bestimmt). Kalte  $HCl$  erzeugt schnell eine gut tingirbare Gallerthaut. Alle Charaktere bis auf die Spaltbarkeit stimmen auf Mejonit. Das Mineral ist meist mit Granat und Pargasit durchwachsen. Es vertritt den Bytownit, reichlicher in Paraamphibolgneissen als in Paraaugitgneissen.

Ref.: E. Düll.

**21. E. Cohen** (in Greifswald): **Das Meteoreisen von N'Goureyima unweit Djenne, Provinz Macina, Sudan** (Mitth. naturwiss. Verein f. Neu-Vorpommern und Rügen, 1904, 88, 1—15).

Dieses im Juni 1900 gefallene, 37,5 kg schwere Meteoreisen, eine flache

keil- oder tropfenförmige Scholle von 57,5 cm Länge und 28 cm grösster Breite, zeigt auf polirten Schnittflächen äusserst zahlreiche Troilite, meist von rundem oder elliptischem Querschnitt, gesetzmässig angeordnet und gleichmässig vertheilt. || zur Längsrichtung des Meteoriten erscheinen dieselben meist als  $4\frac{1}{2}$  bis 11 mm lange,  $\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  mm dicke Stäbe oder als Keulen, die zuweilen in feinste Fäden auslaufen, mit dem dickeren Ende gegen die Spitze des Meteoriten, so als ob entsprechend einer Art Fluidalstructur der Troilit in der Flugrichtung ausgezogen sei. Daneben kommen alle möglichen unregelmässigen Formen der Troilite vor, theils compact, theils Hohlcyliner von 0,1—0,3 mm Wandstärke mit einer Nickeleisenausfüllung. Letztere ist gelegentlich mit hieroglyphenförmigem Troilit vergesellschaftet, ähnlich wie das beim Schreibersit zuweilen vorkommt. Grössere Knollen, sowie Verwachsungen des Troilites mit Daubrélith, Graphit oder Schreibersit fehlen. Unter der Brandrinde finden sich bis 3 cm lange, 2 mm dicke, plattenförmige Partien des sonst äusserst spärlichen Schreibersites. Die Troilitausscheidung scheint bei der Verfestigung der Hauptmasse des Meteoriten noch nicht beendet gewesen zu sein. Unter dem Mikroskop erscheinen winzige, stärker als das Nickeleisen reflectirende Flitterchen oder Körnchen zu länglichen Häufchen geschaart, von denen mehr oder weniger zusammenhängende Reihen sich gruppenweise kreuzen. Das übrige Nickeleisen ähnelt demjenigen dichter Ataxite, das ganze Eisen solchem Fülleisen, welches reich an Tānitakeletten ist. Ein ursprünglicher Oktaëdrit der Zacatecas-Gruppe erweichte oder schmolz anscheinend in Folge seiner sehr flachen Gestalt beim Eintritt in die Atmosphäre durch die ganze Masse und verfestigte sich nachher rasch, in abnormer Weise, wobei nickelreiche Legirungen sich in Form jener nach Oktaëderflächen orientirten feinsten Flitter ausschieden, während der Rest zu einem dichten plessitähnlichen Nickeleisen einheitlich erstarrte. Zusammensetzung des Nickeleisens in %: Fe 89,93, Ni 9,39, Co 0,60, Cu 0,04, C 0,04. Sa. 100,00. Spec. Gewicht desselben = 7,8834.

Ref.: E. Düll.

# **X. Formeln und graphische Methoden zur Bestimmung von Krystallen auf Grund von Coordinatenwinkeln und Miller'schen Indices.**

Von

**Alfr. J. Moses und Austin F. Rogers in New York.**

(Mit 13 Textfiguren.)

---

Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer bequemen und einfachen Methode, um die geometrischen Constanten eines Krystalles aus den Messungen am zweikreisigen Goniometer mit Hülfe der Miller'schen Indices, der stereographischen Projection und graphischer, durch Berechnungen controlirter Auflösungen, abzuleiten. Diese Combination ist bequemer als jene der gnomonischen Projection und der Goldschmidt'schen Symbole.

Am Schlusse der Arbeit findet man Formeln, durch welche man die am einkreisigen Goniometer erhaltenen Flächenwinkel in die bequemerem Coordinatenwinkel der zweikreisigen Messung umwandeln kann. Es muss bemerkt werden, dass die graphischen Lösungen unabhängig sind von den zweikreisigen Messungen und auf jede genaue stereographische Projection anwendbar sind.

Die Messungen am zweikreisigen Goniometer<sup>1)</sup>, die genaue stereographische Projection und die Auswahl der Grundformen soll nicht weiter hier beschrieben werden. Der Stufengang ist alsdann folgender:

1. Bestimmung der Miller'schen Indices auf graphischem Wege oder durch Zonenverhältnisse.

Die resultirenden Indices nähern sich den rationalen Indices beinahe so genau, als die durch Berechnung erhaltenen.

2) Berechnung der Axenelemente aus den gemessenen Winkeln.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 21, 240; 29, 333; 21, 603. — Zeitschr. f. Instr.-K. 18, 4, 242.  
Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. XXXVIII.

Während für die Zwecke der Identificirung eine graphische Auflösung öfters genügt, erfordern alle Beschreibungen von neuen Krystallen oder die genaue Feststellung bereits bekannter die Berechnung der Axenelemente aus möglichst vielen gemessenen Winkeln und eine Mittelbildung, in welcher der Schärfe der Reflexe und anderen Betrachtungen ein besonderes Gewicht beigelegt werden muss.

3. Berechnung von Coordinatenwinkeln ausgedrückt durch die berechneten Elemente und graphisch bestimmten Indices.

Der Beweis für die Genauigkeit der graphischen Bestimmung der Indices erfordert die Nebeneinanderstellung der berechneten und gemessenen Winkel für jede Fläche.

Die Methoden zum Entwerfen der Constructionen wurden sehr vereinfacht durch den Gebrauch der stereographischen Transporteure von Penfield (diese Zeitschr. 1902, 35, 1—24), auf welche in dieser Abhandlung als Transporteure Nr. I, II und IV Bezug genommen wird.

### Einfaches Verfahren zur Bestimmung von Indices durch Zonenverhältnisse.

Wenn zwei Indices irgend einer Fläche einer Zone gleich Null sind, so ist das Verhältniss der ihnen correspondirenden Indices constant für alle Flächen der Zone.

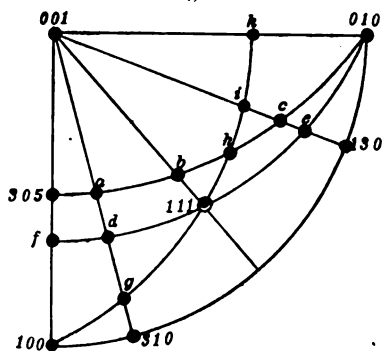
Für eine Zone durch 001 oder 00(0)1, ist  $\frac{h}{k}$  constant für alle Flächen

- - - - - 100 - 10(1)0, -  $\frac{k}{l}$  - - - - -

- - - - - 010 - 01(1)0, -  $\frac{h}{l}$  - - - - -

Die Indices einer Fläche am Durchschnitt zweier solcher Zonen ergeben sich, wenn in jeder Zone eine zweite Fläche bekannt ist. Die ge-

Fig. 4.



suchten Werthe können erhalten werden durch Anschreiben der Indices der beiden bekannten Flächen, unter Weglassung des nicht constanten Ausdruckes des Verhältnisses, und Multiplication des correspondirenden Paares für einen Index und der diagonalen Paares für die beiden anderen Indices.

Beispiel. In Fig. 4 seien die Pinakoide, sowie (111), (340), (305) und (130) bekannt, gesucht die Indices der in der Projection bei a, b, c, d, e, f, g, h, i, k liegenden Flächen. Alle Rechnungen bewegen sich entweder wie







$$RT' = \frac{1. \text{ Index}}{2. \text{ Index}} .$$

Beispielsweise ist in Fig. 5  $RT'$  sowohl für  $hkl$  als  $k h 0$  gleich  $\frac{1}{3}$ , d. h. die Flächen sind  $(43l)$  und  $(430)$ .

b) Bestimmung von  $\frac{k}{I}$ .

In dem Viertelquadrant (Fig. 6) trage man aus  $A'$   $\varrho$  für (044) ab und suche  $T$ , den Durchschnitt des correspondirenden Radius mit der Tangente an  $B$ , ziehe die Scalenlinie durch  $T$  parallel  $CB$ , trage von  $A'$  den Winkel  $\varrho$  für irgend eine  $\{0kl\}$ -Fläche ab, bestimme den Durchschnitt  $T'$  des correspondirenden Radius mit der Scalenlinie, dann ist  $RT' = \frac{k}{l}$ .

Wenn  $\varrho$  sehr gross ist, ist es bequemer den

Werth  $\frac{l}{k}$  wie folgt zu bestimmen: Man suche den Durchschnitt  $T''$  (Fig. 6 der Einheitsradius und der Tangente  $A'$ , dann ist  $R'T''$ , welche parallel zu  $CA'$ , Einheit der Scalenlinie, und die Distanz  $RT'''$  ist  $\frac{k}{l}$ . Für die  $\{hkl\}$ -Flächen messe man graphisch  $\varrho$  der entsprechenden  $\{0kl\}$ -Flächen mit dem Transporteur Nr. IV, und mit diesem Werthe bestimme man  $\frac{k}{l}$  wie zuvor.

c) Bestimmung von  $\frac{h}{l}$ . Wie zuvor, nur dass  $T$  gefunden wird aus  $\rho$  für (101).

## 2. Berechnung der Axenelemente.

$$\begin{aligned} c &= \frac{l}{k} \operatorname{tang} \varphi^{ohl} \\ &= \frac{l}{h} 0,7071 \operatorname{tang} \varphi^{hhl} \\ &= \frac{l}{k} \cdot \sin \varphi^{khl} \operatorname{tang} \varphi^{khl}. \end{aligned}$$

**Fig. 6.**

In Fig. 6  $A'T'' = c$  in Theilen der Scalenlinie, wenn der Winkel  $T''CA' = \varphi$  entweder für (044) oder (404).

### 3. Berechnung der Coordinatenwinkel.

$$\begin{aligned} (k h 0) \cotg \varphi &= \frac{h}{k} & \varphi &= 90^\circ \\ (0 k l) \quad \varphi &= 0^\circ & \text{tang } \varphi &= c \frac{k}{l} \\ (h h l) \quad \varphi &= 45^\circ & \text{tang } \varphi &= 1,4142 \frac{h c}{l} \\ (k h l) \cotg \varphi &= \frac{h}{k} & \text{tang } \varphi &= \frac{k}{l} \cdot \frac{c}{\sin \varphi} \end{aligned}$$

### Hexagonale Krystalle.

Wir haben die Bravais'sche Axenanordnung zu Grunde gelegt und in allen Fällen  $\varphi$  gemessen von  $(10\bar{1}0)$  aus; dann ist  $\varphi$  für  $(10\bar{1}0) = 0^\circ$ ,  $\varphi$  für  $(11\bar{2}0) = 30^\circ$ .

Die Vergleichung mit Goldschmidt's beiden Orientirungen  $G_1$  und  $G_2$  ist folgendermassen:

$$\begin{aligned} G_1 &\begin{cases} \varphi = \varphi; & \varphi = \varphi; & h k \bar{l} l = h k \bar{l} l \\ c \text{ Goldschmidt} &= c\sqrt{3} \text{ der Formel.} \end{cases} \\ G_2 &\begin{cases} c = c; & \varphi = \varphi; & l = l \\ \varphi \text{ Goldschmidt's} &= 30^\circ - \varphi \text{ der Formel} \\ h &- &= h + 2k &- &- \\ k &- &= h - k &- &- \end{cases} \end{aligned}$$

#### 1. Bestimmung der Indices $h > k$ .

a) Bestimmung von  $\frac{h}{k}$ . Da  $\varphi$  unabhängig ist von den Axenelementen, kann der Werth von  $\frac{h}{k} = (p:q)$  gefunden werden in Goldschmidt's Winkeltabellen S. 25.

Eine graphische Bestimmung kann folgendermassen ausgeführt werden:

Man bestimme  $T$ , den gemeinsamen Schnittpunkt (Fig. 7) des Radius durch  $(11\bar{2}0)$  mit den beiden Geraden  $RT$  und  $R'T$ , parallel zu  $CR'$  resp.  $CR$ . Dann durchschneidet die Verlängerung des Radius durch irgend einen Pol, wie  $h k \bar{l} l$ , diese Geraden in Punkten  $T'$  (nicht sichtbar) und  $T''$  so, dass

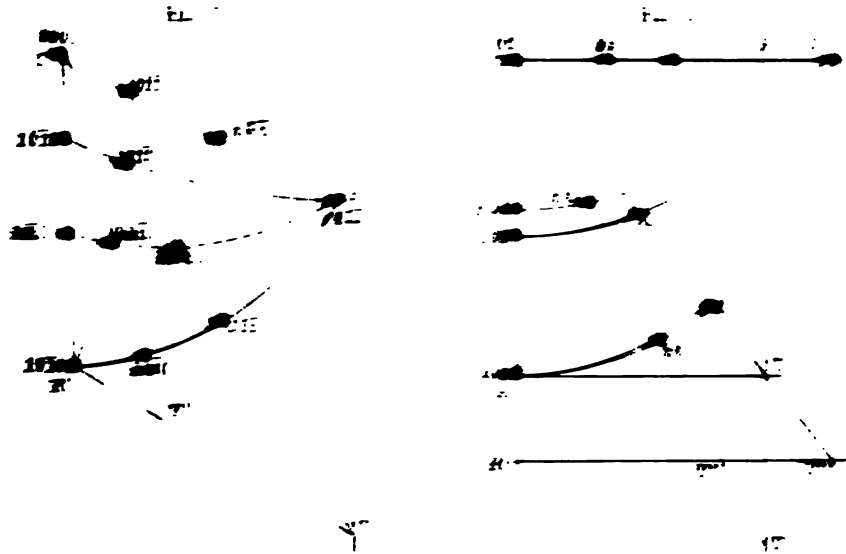
$$RT' = \frac{1. \text{ Index}}{2. \text{ Index}}; \quad RT'' = \frac{2. \text{ Index}}{1. \text{ Index}}.$$

## Berechnung der Axenelemente

### 1. Berechnung der Indizes

#### 1. Bestimmung von $\lambda$

Man sucht  $\lambda$  als den Schnittpunkt der Tangente durch  $110$  mit der Tangente durch  $100$  und  $010$  (s. Fig. 1). Der Punkt  $\lambda$  ist der Schnittpunkt der Tangente durch  $110$  mit der Tangente durch  $100$  und  $010$  (s. Fig. 1). Der Punkt  $\lambda$  ist der Schnittpunkt der Tangente durch  $110$  mit der Tangente durch  $100$  und  $010$  (s. Fig. 1).



die Linie  $110$  sucht einen Punkt  $\lambda$  dass  $\lambda T = \lambda$  ist.

Wenn  $\lambda$  gross ist, ist  $\lambda$  zuweit von der Tangente durch  $110$  zu benutzen. Man wendet die Linie  $110$  an und  $T$  der Schnittpunkt des Radius durch  $110$  mit der Tangente an  $110$ . Für irgend eine andere Fläche  $(hkl)$  ist  $hT =$

1. Bestimmung von  $\lambda$  und  $\lambda$  in den Vertiquadranten wie unter 1. Tetragonale Kristalle S. 21.

#### 2. Berechnung der Axenelemente

$$a = \frac{1}{h} \cdot \cotg q^{hk} = \frac{1}{h} \cdot \cotg q^h$$

1. Die Einheit der Scalelinie  $KT$  kann aus irgend einem Prisma mit bekannter Indices gefunden werden. Ist z. B.  $hkb = 320$ , so zieht man eine Gerade senkrecht zu  $CA$  an einem Punkte  $S$  auf der Verlängerung von  $110$ , so dass  $CS = 320$ . Der Durchschnitt des Radius durch  $320$  mit dieser Geraden ist der Punkt  $T$  der Scalelinie mit  $KT = 1$ .



$$c = \frac{l}{k} \tan \varphi^{0kl} = \frac{l}{k} \cos \varphi^{hkl} \tan \varphi^{hkl}$$

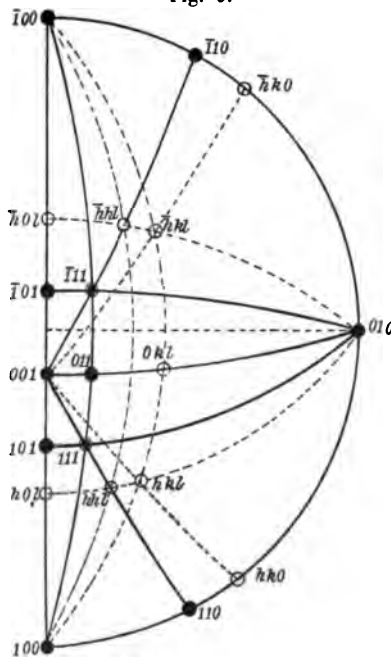
$$\frac{a}{c} = \frac{h}{l} \cotg \varphi^{h0l}.$$

Graphisch ist in Fig. 8  $AT = a$  und in Fig. 6  $A'T'' = c$  für  $\varphi$  von (011) aus oder  $\frac{c}{a}$  für  $\varphi$  von (101) aus.

### 3. Berechnung der Koordinatenwinkel.

$$\begin{aligned} (hk0) \cotg \varphi &= a \frac{k}{h} & \varphi &= 90^\circ \\ (0kl) & \varphi = 0^\circ & \tan \varphi &= c \frac{k}{l} \\ (h0l) & \varphi = 90^\circ & \tan \varphi &= \frac{c}{a} \cdot \frac{h}{l} \\ (hkl) \cotg \varphi &= a \frac{k}{h} & \tan \varphi &= \frac{k}{l} \frac{c}{\cos \varphi}. \end{aligned}$$

Fig. 9.



### Monokline Krystalle.

#### 1. Bestimmung der Indices.

##### a) Bestimmung von $\frac{h}{k}$ .

Wie im rhombischen Systeme (Fig. 8), ausgenommen, dass für jeden  $\{hkl\}$ -Pol der correspondierende  $\{hk0\}$ -Pol gefunden wird mit Transporteur IV auf der Zone (Fig. 9) durch  $\{hkl\}$  und  $\{001\}$ . Diese Zone ist nicht mehr radial, der Werth von  $RT' = \frac{h}{k}$  ist in dessen noch bestimmt durch den Radius durch  $\{hk0\}$ .

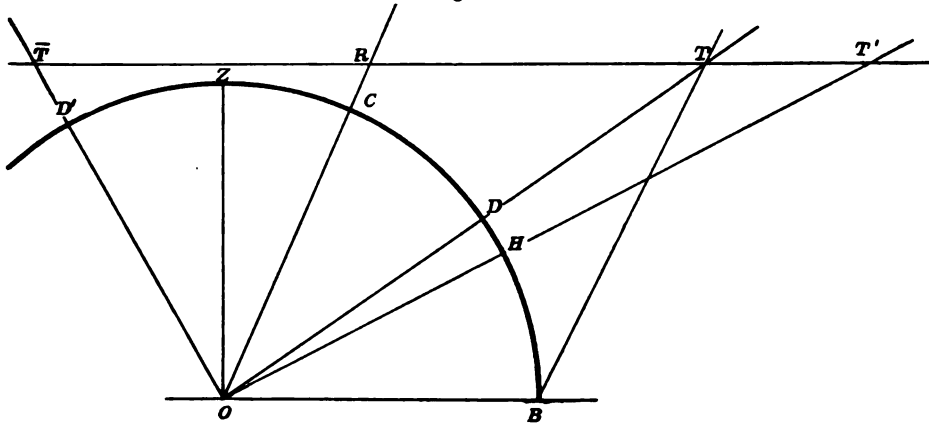
##### b) Bestimmung von $\frac{h}{l}$ .

In dem Viertelquadranten der Projection ziehe man die Radien  $OC$  und  $OD$  unter Winkeln zu  $OZ$  (Fig. 10) gleich  $\varphi$  für (001) resp.  $= \varphi$  für (101). Der Durchschnitt von  $OD$  (verlängert) mit einer Geraden von  $B$  parallel zu  $OC$  ist  $T$ , und  $RT$ , parallel  $OB$ , ist die Einheit der Scalenlinie.

Für irgend eine  $\{hkl\}$ -Fläche suche man  $\varphi$  der correspondirenden  $\{hk0\}$ -

Fläche (Fig. 9) mittelst der Transporteure IV und I. Zieht man dann Gerade von  $O$  unter den Winkeln  $\varphi$  für  $(h0l)$  und  $\{\bar{h}0l\}$ , so ist  $RT' = \frac{h}{l}$ ,  $R\bar{T} = \frac{\bar{h}}{l}$ .

Fig. 40.



c) Bestimmung von  $\frac{k}{l}$ .

In der Projection (Fig. 9) messe man auf dem Radius zu  $(040)$  mit Transporteur I die Gerade vom Centrum zu jedem Zonenkreis durch  $(100)$  und  $(\bar{1}00)$ , dann verfähre man wie in Fig. 6 unter Benutzung der so erhaltenen Winkel an Stelle der Winkel  $\varphi$ .

## 2. Berechnung der Axenelemente.

$$\beta = 90^\circ - \varphi^{001}; \quad \cotg \beta = c \frac{k}{l} \tan \varphi^{0k1}.$$

Zur graphischen Controle messe man  $(100):(004)$  mit Transporteur I und suche die Position von  $(004)$  Fig. 9, wenn nöthig mit der Zone  $[040:0kl]$ .

$$a = \frac{h}{k} \cdot \frac{\cotg \varphi^{hko}}{\sin \beta}$$

$$c = \frac{l}{k} \cos \varphi^{0k1} \tan \varphi^{0k1} = \frac{l}{k} \cos \varphi^{hk1} \tan \varphi^{hk1} = \frac{l}{k} \cos \varphi^{\bar{h}k1} \tan \varphi^{\bar{h}k1}$$

$$\frac{a}{c} = \frac{h}{l} \cdot \frac{\cos \varphi^{h01}}{\cos (\beta + \varphi^{h01})} = \frac{h}{l} \cdot \frac{\cos \varphi^{\bar{h}01}}{\cos (\beta - \varphi^{\bar{h}01})},$$

$$\text{auch } \tan \varphi^{h01} = \sin \varphi^{hk1} \tan \varphi^{hk1}; \quad \tan \varphi^{\bar{h}01} = \sin \varphi^{\bar{h}k1} \tan \varphi^{\bar{h}k1}.$$

Graphisch suche man in Fig. 9, wie auf dieser Seite oben angegeben, die Grade vom Nullpunkte auf dem Radius nach  $(040)$  des Zonenkreises  $[044:400]$  und mache diese zu  $\varphi$  in Fig. 6;  $c = A'T''$ ; in Fig. 40:  $OR = \frac{a}{c}$ .

## 3. Berechnung der Koordinatenwinkel.

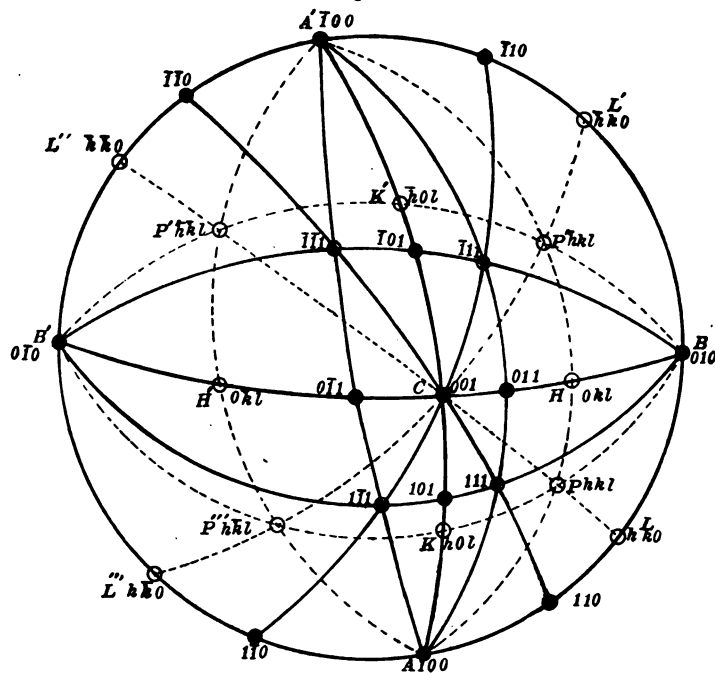
$$\begin{aligned}
 (001) \quad \varphi &= 90^\circ & \text{tang } \varrho &= \sin \varphi^{0kl} \text{ tang } \varrho^{0kl} = \cotg \beta \\
 (hk0) \quad \cotg \varphi &= a \frac{k}{h} \sin \beta & \varrho &= 90^\circ \\
 (0kl) \quad \cotg \varphi &= c \frac{k}{l} \text{ tang } \beta & \text{tang } \varrho &= \frac{k}{l} \cdot \frac{c}{\cos \varphi} \\
 (h0l) \quad \varphi &= 90^\circ & \text{tang } \varrho &= \frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{1}{\sin \beta} + \cotg \beta \\
 (\bar{h}0l) \quad \varphi &= 90^\circ & \text{tang } \varrho &= \frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{1}{\sin \beta} - \cotg \beta \\
 (hkl) \quad \text{tang } \varphi &= \frac{h}{ka \sin \beta} + \frac{l}{kc} \cotg \beta & \text{tang } \varrho &= \frac{k}{l} \cdot \frac{c}{\cos \varphi} \\
 (\bar{h}kl) \quad \text{tang } \varphi &= \frac{h}{ka \sin \beta} - \frac{l}{kc} \cotg \beta & \text{tang } \varrho &= \frac{k}{l} \cdot \frac{c}{\cos \varphi}
 \end{aligned}$$

## Trikline Krystalle.

## 1. Bestimmung der Indices.

a) Bestimmung von  $\frac{h}{k}$ .

Fig. 44.



Im ersten Quadranten suche man  $T$  (Fig. 42), den Durchschnitt des



Radius durch (110) mit einer Geraden (nicht gezeichnet) aus  $A(100)$  parallel zu  $ZB$ . Dann ist  $RT$ , parallel zu  $ZA$ , die Einheit der Scalenlinie, und  $RT'$  und  $RT''$ , gefunden durch Radien durch  $(hk0)$  und  $(h'k'0)$ , sind  $\frac{h}{k}$  resp.  $\frac{h'}{k'}$ .

Für Pyramidenflächen, wie  $(h'k'l')$ , wird die correspondirende  $(h'k'0)$ -Fläche gefunden mit dem Transporteur IV in der Zone  $[001 : h'k'l]$  (Fig. 12).

b) Bestimmung von  $\frac{k}{l}$ .

Man ziehe in der Projection Fig. 11 einen Durchmesser im rechten Winkel zu  $A(100) : A'(100)$  und messe auf ihm mit Transporteur I die Gerade vom Centrum eines jeden Zonenkreises durch  $AA'$ . Dann verfähre man wie in Fig. 10 unter Benutzung dieses Winkel an Stelle des im monoklinen System gebrauchten Winkels  $\varphi$ .

c) Bestimmung von  $\frac{h}{l}$ .

In ähnlicher Weise messe man mit dem Transporteur I auf einem Durchmesser rechtwinkelig zu  $BB'$  (Fig. 11) die Winkel vom Centrum zu den verschiedenen Zonen durch  $BB'$ . Die Construction (Fig. 10) ist wie zuvor. Die Abschnitte wie  $RT'$  werden gleich  $\frac{h}{l}$  für die Flächen der correspondirenden Zone.

## 2. Berechnung der Axenelemente.

Die Vorzeichen der Winkel und Functionen müssen beachtet werden.

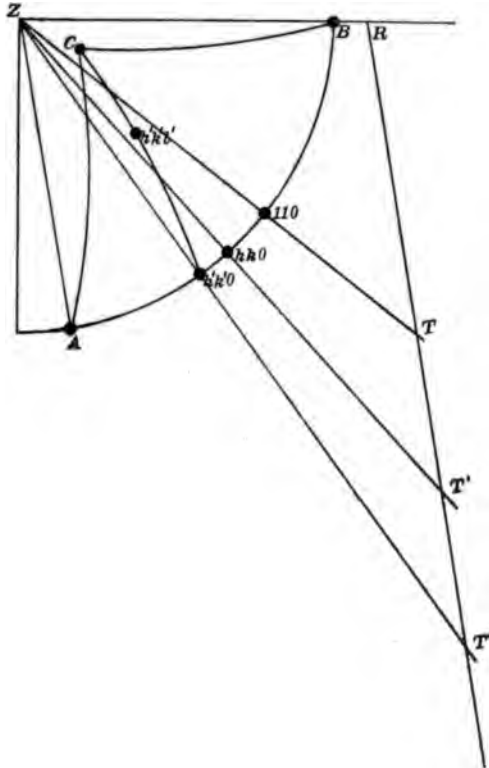
$$\begin{aligned}\cotg \alpha &= \sin (\varphi^{100} - \varphi^{h0l}) \tan g \varphi^{h0l} \\ &= \sin (\varphi^{100} - \varphi^{001}) \tan g \varphi^{001}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\cotg \beta &= \sin \varphi^{001} \tan g \varphi^{001} \\ &= \sin \varphi^{0kl} \tan g \varphi^{0kl}\end{aligned}$$

$$\cos \gamma = \cos \varphi^{100} \sin \alpha \sin \beta - \cos \alpha \cos \beta.$$

Zur graphischen Controle messe man in Fig. 11  $\alpha = CAB'$  und

Fig. 12.



$\beta = A'BC$  durch den Transporteur Nr. I auf Radien  $90^\circ$  von  $A$  resp.  $B$ .  
 $\gamma = BCA'$  ist gleich dem ebenen Winkel zwischen den Tangenten zu den Bogen  $AA'$  und  $BB'$  bei  $C$ .

$$a = \frac{h}{k} (\cotg BCL \sin \gamma + \cos \gamma) \quad (\text{Fig. 44})$$

$$= \frac{h}{k} (\cotg BCL' \sin \gamma - \cos \gamma), \quad \text{worin}$$

$$BCL = BCZ \pm LCZ; \quad \cotg BCZ = \cotg \varphi^{001} \cos \varrho^{001}$$

$$\cotg LCZ = \cotg (\varphi^{001} - \varphi^{hk0}) \cos \varrho^{001},$$

$BCL'$  genau analog wie für  $BCL$

$$c = \frac{l}{k} [\sin (\varphi^{100} - \varphi^{0kl}) \tan g \varrho^{0kl} \sin \alpha + \cos \alpha]$$

$$= \frac{l}{k} [\sin (\varphi^{100} - \varphi^{0\bar{k}l}) \tan g \varrho^{0\bar{k}l} \sin \alpha - \cos \alpha]$$

$$\frac{c}{a} = \frac{l}{h} (\sin \varphi^{h0l} \tan g \varrho^{h0l} \sin \beta + \cos \beta)$$

$$= \frac{l}{h} (\sin \varphi^{\bar{h}0l} \tan g \varrho^{\bar{h}0l} \sin \beta - \cos \beta)$$

$$= \frac{l}{h} (\sin \varphi^{hkl} \tan g \varrho^{hkl} \sin \beta + \cos \beta)$$

$$= \frac{l}{h} (\sin \varphi^{h\bar{k}l} \tan g \varrho^{h\bar{k}l} \sin \beta + \cos \beta)$$

$$= \frac{l}{h} (\sin \varphi^{\bar{h}kl} \tan g \varrho^{\bar{h}kl} \sin \beta - \cos \beta)$$

$$= \frac{l}{h} (\sin \varphi^{\bar{h}\bar{k}l} \tan g \varrho^{\bar{h}\bar{k}l} \sin \beta - \cos \beta).$$

In der graphischen Construction für  $\frac{k}{l}$  und  $\frac{h}{l}$ , Fig. 40, wenn  $RT = 1$ ,  
 $OR = \frac{b}{c}$  resp.  $\frac{a}{c}$ .

### Berechnung der Coordinatenwinkel.

Die bekannten Elemente und Indices mit Hinzunahme von  $\varphi$  für (400)  
 (der Innenwinkel  $AB$ ) ergeben Folgendes:

$$(001) \quad \cotg \varphi = \frac{\cotg a}{\sin \varphi^{100} \cotg \beta} + \cotg \varphi^{100}; \quad \tan g \varrho = \frac{\cotg \beta}{\sin \varphi}$$

$$(h k 0) \quad \cotg \varphi = \frac{k}{h} \cotg \varphi^{110} + \frac{h-k}{h} \cotg \varphi^{100}, \quad \varrho = 90^\circ.$$

$$(h \bar{k} 0) \quad \cotg \varphi = \frac{k}{h} \cotg \varphi^{1\bar{1}0} - \frac{h-k}{h} \cotg \varphi^{100}, \quad \varrho = 90^\circ.$$

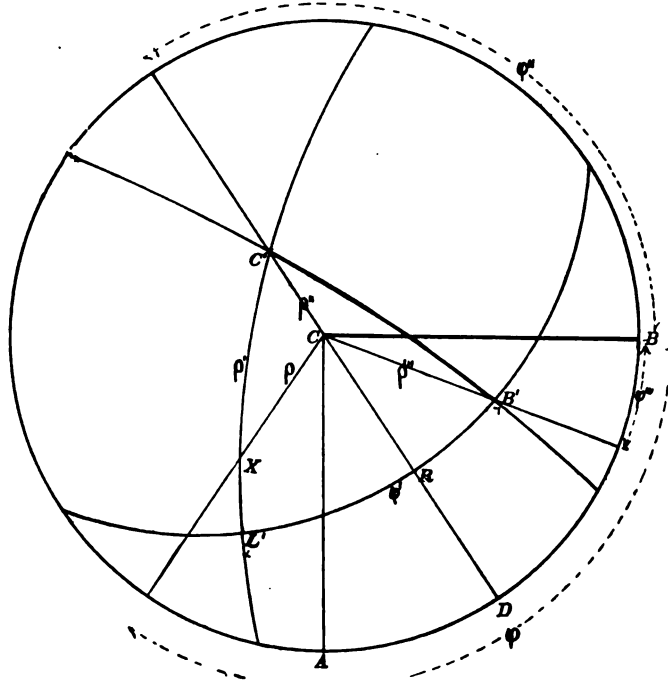
$$\begin{aligned}
(0\ k\ l) \quad \cotg \varphi &= \frac{\frac{k}{l}c - \cos \alpha}{\sin \alpha \cotg \beta \sin \varphi^{100}} + \cotg \varphi^{100}; \quad \tan \varrho = \frac{\cotg \beta}{\sin \varphi}. \\
(0\ \bar{k}\ l) \quad \cotg \varphi &= \frac{\frac{k}{l}c + \cos \alpha}{\sin \alpha \cotg \beta \sin \varphi^{100}} + \cotg \varphi^{100}; \quad \tan \varrho = \frac{\cotg \beta}{\sin \varphi}. \\
(h\ 0\ l) \quad \cotg \varphi &= \frac{\cotg \alpha \sin \beta}{\left(\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} - \cos \beta\right) \sin \varphi^{100}} + \cotg \varphi^{100}; \\
&\quad \tan \varrho = \frac{\cotg \alpha}{\sin (\varphi^{100} - \varphi)} \\
(\bar{h}\ 0\ l) \quad \cotg \varphi &= \frac{\cotg \alpha \sin \beta}{\left(\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} + \cos \beta\right) \sin \varphi^{100}} + \cotg \varphi^{100}; \\
&\quad \tan \varrho = \frac{\cotg \alpha}{\sin (\varphi^{100} - \varphi)} \\
(h\ k\ l) \quad \cotg \varphi &= \frac{\left(\frac{k}{l}c - \cos \alpha\right) \sin \beta}{\left(\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} - \cos \beta\right) \sin \alpha \sin \varphi^{100}} + \cotg \varphi^{100}; \\
&\quad \tan \varrho = \frac{\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} - \cos \beta}{\sin \varphi \sin \beta} \\
(\bar{h}\ k\ l) \quad \cotg \varphi &= \frac{\left(\frac{k}{l}c - \cos \alpha\right) \sin \beta}{\left(\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} + \cos \beta\right) \sin \alpha \sin \varphi^{100}} + \cotg \varphi^{100}; \\
&\quad \tan \varrho = \frac{\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} + \cos \beta}{\sin \varphi \sin \beta} \\
(h\ \bar{k}\ l) \quad \cotg \varphi &= \frac{\left(\frac{k}{l}c + \cos \alpha\right) \sin \beta}{\left(\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} - \cos \beta\right) \sin \alpha \sin \varphi^{100}} - \cotg \varphi^{100}; \\
&\quad \tan \varrho = \frac{\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} - \cos \beta}{\sin \varphi \sin \beta} \\
(\bar{h}\ \bar{k}\ l) \quad \cotg \varphi &= \frac{\left(\frac{k}{l}c + \cos \alpha\right) \sin \beta}{\left(\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} + \cos \beta\right) \sin \alpha \sin \varphi^{100}} - \cotg \varphi^{100}; \\
&\quad \tan \varrho = \frac{\frac{h}{l} \cdot \frac{c}{a} + \cos \beta}{\sin \varphi \sin \beta}
\end{aligned}$$

### Transformation auf irgend eine neue Polarebene und einen neuen Meridian.

Häufig kommt es vor, dass die zuerst gewählte Aufstellung nicht die definitive ist.

In Fig. 43 seien  $C$  resp.  $C'$  die alte resp. die neue Polarebene,  $CB$  und  $C'B'$  der alte und neue erste Meridian und  $X$  irgend eine Fläche.

Fig. 43.



Ferner seien  $\varphi, \varphi''$  und  $\varphi'''$  die Koordinaten von  $X, C'$  und  $B'$ , bezogen auf die alten Ausgangspunkte, und  $\varphi', \varphi'$  die neuen Koordinaten von  $X$ . Alsdann ist:

$$\cos \varphi' = \cos \varphi \cos \varphi'' + \sin \varphi \sin \varphi'' \cos (\varphi - \varphi'')$$

$$\text{und } \cos \varphi' = \frac{\cos \varphi \cos \varphi''' + \sin \varphi \sin \varphi''' \cos (\varphi''' - \varphi)}{\sin \varphi'}$$

Spezielle Fälle.

$$\text{Neuer Pol in } B. \quad \cos \varphi' = \cos \varphi \sin \varphi \quad (\varphi'' = 0^\circ; \quad \varphi''' = 90^\circ).$$

$$\text{Neuer Pol in } A. \quad \cos \varphi' = \sin \varphi \sin \varphi \quad (\varphi'' = 90^\circ; \quad \varphi''' = 90^\circ).$$

$$\text{Neuer Meridian in } C. \quad \cos \varphi' = \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \quad (\varphi''' = 0^\circ; \quad \varphi''' = 0^\circ).$$

$$\text{Neuer Meridian in A.} \quad \cos \varphi' = \frac{\sin \varrho \sin \varphi}{\sin \varrho'} \quad (\varphi''' = 90^\circ; \varrho''' = 90^\circ).$$

$$\text{Neuer Meridian in B.} \quad \cos \varphi' = \frac{\sin \varrho \cos \varphi}{\sin \varrho'} \quad (\varphi''' = 0^\circ; \varrho''' = 90^\circ).$$

### Graphische Controle der Transformation.

Mit Hülfe des Transporteurs II kann man die neuen Coordinatenwinkel  $\varphi'$  und  $\varrho'$  für jede Fläche graphisch finden und damit die obige Berechnung controliren.

Man ziehe den Durchmesser  $C'D$  durch den neuen Pol  $C'$ , Fig. 13, lege  $R$  auf diesen Durchmesser, so dass  $RD = CC'$  (in stereographischen Graden durch Transporteur Nr. I) und  $C'R = 90^\circ$ . Ziehe einen Grosskreis durch  $R$  und  $B'$ , die neue Meridianfläche. Alsdann sind die neuen Coordinatenwinkel  $\varphi'$  und  $\varrho'$  leicht zu finden;  $\varphi'$  wird gemessen auf  $B'R$  (dem neuen Aequator) durch Transporteur II, und  $\varrho$  auf dem grössten Kreise durch  $C'$  und die gegebene Fläche durch denselben Transporteur.

### Zwillingskrystalle.

Die Pole correspondirender Flächen an Zwillingsindividuen sind gleich weit entfernt vom Pol der Zwillingssebene. Die Zonen, welche Paare solcher Pole verbinden, durchschneiden sich im Pol der Zwillingssebene. Graphisch ist deshalb oft durch Transporteur II die Zwillingssebene zu bestimmen.

Wenn  $\varphi^T$  und  $\varrho^T$  die Coordinatenwinkel der Zwillingssebene bezeichnen und  $\varphi, \varrho, \bar{\varphi}, \bar{\varrho}$  die Coordinatenwinkel der correspondirenden Flächen der beiden Individuen, dann ist

$$\text{tang } \varphi^T = \frac{\sin \varphi + M \sin \bar{\varphi}}{\cos \varphi + M \cos \bar{\varphi}}, \text{ wo } M = \frac{\sin \bar{\varrho}}{\sin \varrho},$$

$$\text{tang } \varrho^T = \frac{\cos \varrho - \cos \bar{\varrho}}{R \sin \varrho - S \sin \bar{\varrho}}, \text{ worin}$$

$$R = \cos (\varphi^T - \varphi); S = \cos (\bar{\varphi} - \varphi^T).$$

### Ableitung der Coordinatenwinkel aus den Kantenwinkeln.

Die Coordinatenwinkel irgend einer Krystallform können durch folgende Formeln aus den gemessenen oder aufgezeichneten Kantenwinkeln erhalten werden, und manche dieser Formeln können benutzt werden, um aus gemessenen Coordinatenwinkeln die gewöhnlich angegebenen Kantenwinkel zu erhalten.

Es ist leicht und sehr rätlich, die Resultate zu controliren durch eine genaue stereographische Projection mit den gemessenen Winkeln und durch graphische Bestimmung der berechneten Winkel mit den stereographischen Transporteuren II und IV.

**Kubisches System.**  $h > k > l$ . Siehe Fig. 4.

Für irgend eine Fläche  $(pqr)$ .

$$\varphi = \frac{1}{2}(pqr : \bar{p}\bar{q}\bar{r}) = 90^\circ - \frac{1}{2}(pqr - p\bar{q}\bar{r}).$$

Für die Flächen  $(lkh)$ ,  $(lhh)$ ,  $(khk)$ .

$$\cotg \varphi = 1 + \sqrt{2} \cdot \frac{\sin X}{\sin Y}, \quad \sin \varphi = \frac{\sin Y}{\sin \varphi}$$

$$\frac{X}{Y} = \frac{\frac{1}{2}(lkh : k\bar{l}h)}{\frac{1}{2}(lkh : \bar{l}kh)} \quad \text{oder} \quad \frac{\frac{1}{2}(lhh : h\bar{l}h)}{\frac{1}{2}(lhh : \bar{l}hh)} \quad \text{oder} \quad \frac{\frac{1}{2}(khk : h\bar{k}k)}{\frac{1}{2}(khk : \bar{k}hk)}.$$

**Tetragonales System.**  $h > k$ . Siehe Fig. 5.

Für irgend eine Fläche  $(pqr)$ .

$$\begin{aligned} k\bar{h}0 & \quad \varphi = \frac{1}{2}(pqr : \bar{p}\bar{q}\bar{r}) = 90^\circ - \frac{1}{2}(pqr : p\bar{q}\bar{r}). \\ & \quad \varphi = \frac{1}{2}(kh0 : \bar{k}\bar{h}0) \quad \varphi = 90^\circ \\ & \quad = 45^\circ - \frac{1}{2}(kh0 : h\bar{k}0) \\ hhl & \quad \varphi = 45^\circ \quad \sin \varphi = \sqrt{2} \cdot \sin \frac{1}{2}(hhl : \bar{h}hl) \\ & \quad = \sqrt{2} \cdot \cos(hhl : 010). \\ khl & \quad \cotg \varphi = 1 + \sqrt{2} \frac{\sin \frac{1}{2}(khl : h\bar{k}l)}{\sin \frac{1}{2}(khl : \bar{k}hl)} \quad \sin \varphi = \frac{\sin \frac{1}{2}(khl : \bar{k}hl)}{\sin \varphi} \\ & \quad \text{tang } \varphi = 1 - \sqrt{2} \frac{\sin \frac{1}{2}(khl : h\bar{k}l)}{\cos(khl : 010)} \quad = \frac{\cos khl : 010}{\cos \varphi} \\ & \quad = \frac{\sin \frac{1}{2}(khl : h\bar{k}l)}{\sin(45^\circ - \varphi)} \\ & \quad = \sqrt{2} \cdot \frac{1}{2}(khl : h\bar{k}l). \end{aligned}$$

**Hexagonales System.**  $h > k$ . Siehe Fig. 7.

$$\begin{aligned} h\bar{k}\bar{l}0 & \quad \varphi = 30^\circ - \frac{1}{2}(h\bar{k}\bar{l}0 : k\bar{h}\bar{l}0) \quad \varphi = 90^\circ. \\ & \quad = \frac{1}{2}(h\bar{k}\bar{l}0 : i\bar{k}\bar{h}0) \\ h0hl & \quad \varphi = 0^\circ \quad \sin \varphi = 2 \sin \frac{1}{2}(h0hl : 0h\bar{h}l) \\ & \quad = 1,4547 \sin \frac{1}{2}(h0hl : \bar{h}h0l). \\ hh2\bar{h}l & \quad \varphi = 30^\circ \quad \sin \varphi = 2 \sin \frac{1}{2}(hh2\bar{h}l : h2h\bar{h}l) \\ h\bar{k}\bar{l}l & \quad \cotg \varphi = 1,732 + \frac{2 \sin V}{\sin S} \quad \sin \varphi = \frac{\sin S}{\sin \varphi} \\ & \quad = 0,5773 + \frac{1,4547 \sin R}{\sin S} \quad = \frac{\sin V}{\sin(30^\circ - \varphi)} \\ \text{tang } \varphi & = \frac{2 \cos T}{\cos(h\bar{k}\bar{l}l : 10\bar{l}0)} - 1,732 \sin \varphi = \frac{\sin R}{\sin(60^\circ - \varphi)} \\ & \quad = \frac{\cos T}{\cos(30^\circ - \varphi)} \\ & \quad = \frac{\cos(h\bar{k}\bar{l}l : 10\bar{l}0)}{\cos \varphi} \end{aligned}$$

$$R = \frac{1}{2}(h\bar{k}i\bar{l} : \bar{h}i\bar{k}l), \quad S = \frac{1}{2}(h\bar{k}i\bar{l} : i\bar{k}h\bar{l}), \quad T = \frac{1}{2}(h\bar{k}i\bar{l} : k\bar{h}i\bar{l})$$

$$V = \frac{1}{2}(h\bar{k}i\bar{l} : k\bar{h}i\bar{l}), \quad \cos T = \sin R + \sin S.$$

**Rhombisches System.** Siehe Fig. 8.

$$\begin{array}{lll} h\bar{k}0 & \varphi = \frac{1}{2}(h\bar{k}0 : \bar{h}\bar{k}0) & \varrho = 90^\circ \\ & = 90^\circ - \frac{1}{2}(h\bar{k}0 : h\bar{k}0) & \\ 0kl & \varphi = 0^\circ & \varrho = \frac{1}{2}(0kl : 0\bar{k}l) \\ h0l & \varphi = 90^\circ & \varrho = \frac{1}{2}(h0l : \bar{h}0l) \\ hkl & \tan \varphi = \frac{\sin \frac{1}{2}(hkl : \bar{h}kl)}{\sin \frac{1}{2}(hkl : h\bar{k}l)} & \varrho = \frac{1}{2}(hkl : \bar{h}kl) \\ & = \frac{\cos(hkl : 100)}{\cos(hkl : 010)} & \sin \varrho = \frac{\sin \frac{1}{2}(hkl : \bar{h}kl)}{\sin \varphi} \\ & & = \frac{\sin \frac{1}{2}(hkl : h\bar{k}l)}{\cos \varphi} \\ & & = \frac{\cos(hkl : 100)}{\sin \varphi} \\ & & = \frac{\cos(hkl : 010)}{\cos \varphi} \end{array}$$

**Monoklines System.** Siehe Fig. 9.  $\beta = (001 : 100)$ .

$$\begin{array}{lll} h\bar{k}0 & \varphi = \frac{1}{2}(h\bar{k}0 : \bar{h}\bar{k}0) & \varrho = 90^\circ \\ 0kl & \sin \varphi = \cotg \varrho \cotg \beta & \cos \varrho = \cos \frac{1}{2}(0kl : 0\bar{k}l) \sin \beta \\ & & = \cos(0kl : 100) \tan \beta \\ h0l & \varphi = 90^\circ & \varrho = 90^\circ - (h0l : 100) \\ \bar{h}0l & \varphi = 90^\circ & \varrho = 90^\circ - (\bar{h}0l : 100) \\ hkl & \tan \varphi = \frac{\cos(hkl : 100)}{\cos(hkl : 010)}, & \sin \varrho = \frac{\cos(hkl : 010)}{\cos \varphi} \\ & & = \frac{\cos(hkl : 100)}{\sin \varphi} \\ \bar{h}kl & \tan \varphi = \frac{\cos(\bar{h}kl : 100)}{\cos(\bar{h}kl : 010)}, & \sin \varrho = \frac{\cos(hkl : 010)}{\cos \varphi} \\ & & = \frac{\cos(\bar{h}kl : 100)}{\sin \varphi} \end{array}$$

**Triklines System.** Siehe Fig. 11.  $\frac{1}{2}S = \frac{1}{2}(AB + BC + AC)$ .

$$\cotg \frac{\alpha}{2} = \sqrt{\frac{\sin(\frac{1}{2}S - AC) \sin(\frac{1}{2}S - AB)}{\sin \frac{1}{2}S \sin(\frac{1}{2}S - BC)}}$$

$$\cotg \frac{\beta}{2} = \cotg \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\sin(\frac{1}{2}S - BC)}{\sin(\frac{1}{2}S - AC)}$$

$$\cotg \frac{\gamma}{2} = \cotg \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\sin(\frac{1}{2}S - BC)}{\sin(\frac{1}{2}S - AB)}$$

$$\begin{aligned} 001(C) \quad \cotg \varphi &= \frac{\cotg BC}{\cos \beta}, \quad \sin \varphi = \frac{\cos BC}{\cos \varphi}, \\ &\cos \varphi = \sin \alpha \sin AC. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0kl(H) \quad \cotg \varphi &= \frac{\cotg BH}{\cos \beta}, \quad \sin \varphi = \frac{\cos BH}{\cos \varphi}, \\ &= \frac{\cos AH}{\cos (\varphi^{100} - \varphi)} \end{aligned}$$

$0\bar{k}l(H')$  Substituere  $H'$  für  $H$  in obiger Formel.

$$h0l(K) \quad \cos \varphi = \frac{\cos BK}{\sin \varphi}, \quad \cos \varphi = \sin \alpha \sin AK.$$

$\bar{h}0l(K')$  Substituere  $K'$  für  $K$  in obiger Formel.

$$\begin{aligned} hkl(P) \quad \tan \varphi &= \frac{\cos AP}{\cos BP \sin AB} - \cotg AB, \quad \sin \varphi = \frac{\cos AP}{\cos (AB - \varphi)} \\ &= \frac{\cos BP}{\cos \varphi} \\ &= \frac{\cos LP}{\cos (BL - \varphi)} \end{aligned}$$

$\bar{h}kl(P')$  Substituere  $A'$ ,  $P'$  und  $L'$  für  $A$ ,  $P$  und  $L$  in Obigem.

$hkl(P'')$  Substituere  $A'$ ,  $B'$ ,  $P''$  und  $L''$  für  $A$ ,  $B$ ,  $P$  und  $L$  in Obigem.

$hkl(P''')$  Substituere  $B'$ ,  $P'''$  und  $L'''$  für  $B$ ,  $P$  und  $L$  in Obigem.



# XI. Stereometrie der einfachen isoaxialen Formen des regulären Krystallsystems.

Von

C. Lippitsch in Leoben.

(Hierzu Tafel III.)

In der vorliegenden Abhandlung habe ich die Formen für die Oberflächen und Volumina der sieben einfachen Krystallformen des regulären Systems behandelt. Unter isoaxialen Formen verstehe ich solche, deren »Axenkreuz« überall dieselben Dimensionen aufweist. Hat also das Axenkreuz von  $\{111\}$  die Parameter  $a:a:a$  (z. B.  $a = 5$  cm), so gilt das für sämtliche übrigen Formen. Es wird also ein demselben Axenkreuz angehöriger Würfel die Kantenlängen  $a = a = 2a$  haben. Mit anderen Worten: Denke ich mir sämtliche einfache Formen  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{hk0\}$ ,  $\{hhl\}$ ,  $\{hkk\}$ ,  $\{hkl\}$  in krystallographisch richtiger Aufstellung zwischen zwei parallele Ebenen, deren Abstand  $2a$  ist, gestellt, so werden alle Formen mit Ausnahme des Würfels beide Ebenen mit je zwei gegenüberliegenden Ecken berühren. Beim Würfel werden zwei gegenüberliegende Flächen mit den genannten Ebenen genau zusammenfallen. Ferner möchte ich noch auf die leichte Verwechslung der Begriffe Parameter und Coëfficient hinweisen; werden beide Begriffe nicht scharf definirt, kann leicht eine Verwirrung entstehen. Ist das Axenparameterverhältniss der Grundform (des Oktaëders)  $a:a:a$ , dann ist z. B.  $na$  (etwa  $2a$ ) der Parameter einer abgeleiteten Form und » $n$ « der Coëfficient. Würde ich jedoch das Axenverhältniss der Grundform mit  $1:1:1$  bezeichnen, dann wäre  $n = n \cdot 1$  Parameter und Coëfficient zugleich. Da das Volumen (bezw. der Oberfläche) doch nur immer durch die in irgend einem Längenmaasse gemessene Länge von  $a$  bezw. durch  $a$  und  $n$  oder  $a$ ,  $n$  und  $m$  ausgedrückt werden kann, so werde ich mich immer an unsere Bezeichnungsweise halten.

## I. Oktaëder {111}.

Bezeichnet  $a : a : a$  das Parameterverhältniss (in irgend einem Maasse z. B. mm, cm gemessen), so ist die Länge einer Seitenkante  $s = a\sqrt{2}$ . Das Volumen des Oktaëders ist also gegeben durch folgende Gleichung:

$$V_o = \frac{2s^2}{3} \cdot \frac{s}{\sqrt{2}} = \frac{s^3\sqrt{2}}{3} = \frac{2a^3\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{4a^3}{3}. \quad (1)$$

Die Oberfläche  $O_o$  durch folgende Gleichung:

$$O_o = \frac{s^2\sqrt{3}}{4} \cdot 8 = 2s^2\sqrt{3} = 2a^2 \cdot 2\sqrt{3} = 4a^2\sqrt{3}. \quad (2)$$

Da ich im Folgenden die Länge und Lage der trigonalen Zwischenaxe brauchen werde, will ich dieselbe jetzt gleich behandeln.

Unter der trigonalen Zwischenaxe versteht man die Verbindungslinie des Axenkreuzmittelpunktes mit dem Schwerpunkte (Mittelpunkt) einer Oktaëderfläche. Bezeichne ich die »Länge« derselben mit  $l$ , den Winkel, welchen sie mit der Verticalaxe einschliesst mit  $\tau$ , so gelten folgende Gleichungen:

$$l = \sqrt{a^2 - \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{a\sqrt{2}\sqrt{3}}{2}\right)^2} = \sqrt{a^2 - \frac{2a^2}{3}} = \frac{a\sqrt{3}}{3}$$

= dem Radius der eingeschriebenen Kugel.

$$\tan \tau = \frac{a\sqrt{6}}{3} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = \sqrt{2}, \text{ somit } \tau = 54^\circ 44' 8''$$

= dem halben Oktaëderwinkel.

## II. Würfel {100}.

Hier liegen die Verhältnisse sehr einfach. Es ist

$$V_w = (2a)^3 = 8a^3 \text{ und } O_w = (2a)^2 \cdot 6 = 24a^2.$$

Denke ich mir die sieben einfachen Formen mit gleich grossem Axenkreuze, so stellt  $V_o = \frac{4a^3}{3}$  ein Volumenminimum,  $V_w = 8a^3$  ein Volumenmaximum vor; zwischen diesen Grenzwerten liegen die Volumina von {110}, {h k 0}, {h h l}, {h k k}, {h k l}.

## III. Rhombendodekaëder {110}.

Das Volumen  $V_{rh} = V_o + 8py$ ; in dieser Gleichung stellt  $V_o$  das Volumen des »eingeschriebenen« Oktaëders,  $py$  das Volumen einer Pyramide  $ABCD$  vor (vergl. Fig. 4 der Tafel):

$$py = \frac{(a\sqrt{2})^2}{4} \cdot \frac{\sqrt{3} \cdot h}{3}, \text{ wobei } h = DE.$$

$$DE = OD - OE = \sqrt{DF^2 + OF^2} - OE = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{2}} - \frac{a\sqrt{3}}{3} = \frac{a\sqrt{3}}{6};$$

$$py = \frac{2a^2}{4 \cdot \sqrt{3}} \cdot \frac{a\sqrt{3}}{6} = \frac{a^3}{12}$$

daher

$$V_{rh} = \frac{4a^3}{3} + \frac{8a^3}{12} = \frac{24a^3}{12} = 2a^3. \quad (1)$$

Das Volumen  $V_{rh}$  kann ich aber auch in anderer Weise finden; ich kann nämlich jedem Rhombendodekaëder einen Würfel mit der Seite  $DG = a$  einschreiben; es bleiben dann noch sechs quadratische Pyramiden mit der Basiskante  $DG = a$  und der Höhe  $\frac{a}{2}$  übrig. Daher ist:

$$V_{rh} = a^3 + 6py_1, \text{ wobei } py_1 = \frac{a^2 \cdot a}{2 \cdot 3} = \frac{a^3}{6},$$

$$V_{rh} = a^3 + \frac{6a^3}{6} = 2a^3. \quad (2)$$

Zur Bestimmung der Oberfläche ist die Kenntniss einer Seitenkante z. B.  $AD$  nöthig. Da  $AC = a\sqrt{2}$ , kann,  $DH$  als bekannt vorausgesetzt,  $f_{ADCH}$  leicht berechnet werden. Lege ich das sphärische Dreieck  $KLM$ , so ist  $L = 45^\circ$ ,  $M = 90^\circ$ , daher auch  $K = 45^\circ$ . Es ist  $\tan l = \sin 45^\circ$ ,  
 $\tan L = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$

Ferner ist:  $AF = AD \cos l$  oder

$$\frac{a\sqrt{2}}{2} = AD \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2}}} = AD \cdot \sqrt{\frac{2}{3}},$$

somit  $AD = \frac{a\sqrt{3}}{2}, \quad (3)$

$$DF = \sqrt{\frac{3a^2}{4} - \frac{a^2}{2}} = \frac{a}{2}, \text{ also } DG = a.$$

Das Verhältniss der beiden Rhombendiagonalen ist somit  $a\sqrt{2} : a = \sqrt{2} : 1$ .

Der Flächeninhalt eines Rhombus ist gleich

$$f = \frac{a\sqrt{2} \cdot a}{2} = \frac{a^2\sqrt{2}}{2}, \text{ somit}$$

$$O_{rh} = \frac{12a^2\sqrt{2}}{2} = 6a^2\sqrt{2}. \quad (4)$$

Da die Formen  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  keine Varietäten aufweisen und also

in Bezug auf  $V$  und  $O$  nur von  $a$  abhängen, so mag hier noch  $V_0 : V_{rh} : V_w$  sowie  $O_0 : O_{rh} : O_w$  entwickelt werden.

Es ist  $O_0 : V_{rh} : V_w = \frac{4a^3}{3} : 2a^3 : 8a^3 = 2 : 3 : 12$  und  $O_0 : O_{rh} : O_w = 4a^2\sqrt{3} : 6a^2\sqrt{2} : 24a^2 = 2\sqrt{3} : 3\sqrt{2} : 12$ . Bei den nun folgenden Formen  $\{h k 0\}$ ,  $\{h k k\}$ ,  $\{h k l\}$  sind  $V$  und  $O$  Functionen von  $a$  und  $n$  beziehungsweise  $a$ ,  $m$  und  $n$ .

#### IV. Tetrakishexaëder $\{k h 0\}$ .

Das Volumen des Pyramidenwürfels ist gegeben durch die Gleichung  $V_{py} = d^3 + 6py$ ; in dieser Gleichung bezeichnet  $d$  die Basiskante des dem Tetrakishexaëder eingeschriebenen Würfels,  $py$  das Volumen einer vierseitigen Pyramide, welche der Würfelfläche aufsitzt. Für die Basiskante  $d$  fand ich (unter Voraussetzung des Axenverhältnisses  $1 : n : \infty$ ) den Werth  $d = \frac{2n}{n+1}a$ . Nimmt das Parameterverhältniss die Form  $a : na : \infty a$  an, dann wird:

$$d = \frac{2an}{n+1}. \quad (1)$$

In der soeben citirten Abhandlung fand ich ferner für die Höhe einer Pyramide den Werth  $h = \frac{1}{n+1}a$ ; unter Zugrundelegung des neuen Parameterverhältnisses wird:

$$h = \frac{a}{n+1}. \quad (2)$$

Daher ist:

$$\begin{aligned} V_{py} &= \frac{8a^3n^3}{(n+1)^3} + 6 \cdot \frac{4a^2n^2}{(n+1)^2} \cdot \frac{a}{3(n+1)} = \frac{8a^3n^3 + 8a^3n^2}{(n+1)^3} = \\ &= 8a^3 \cdot \frac{n^2(n+1)}{(n+1)^3} = 8a^3 \cdot \frac{n^2}{(n+1)^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Discussion der Formeln (1), (2), (3).

Geht der Pyramidenwürfel in das Rhombendodekaëder über, so muss  $n = 1$  werden. In diesem Falle wird  $d = a$  (Kante des dem Rhombendodekaëders eingeschriebenen Würfels) und  $h = \frac{a}{2}$ .

Endlich wird:

$$V_{py}(n=1) = V_{rh} = \frac{8a^3}{4} = 2a^3.$$

Geht aber der Pyramidenwürfel in den Würfel über, so muss  $n = \infty$  werden.

In diesem Falle wird  $d = 2a$ ,  $h = 0$  und

$$V_{py(n=\infty)} = V_w = 8a^3.$$

Die Oberfläche  $O_{ph} = 24A$ . (4)

$$A = \frac{dh_1}{2} = \frac{an}{n+1} \cdot h_1, \quad h_1 = \sqrt{\frac{d^2}{4} + h^2} = \sqrt{\frac{a^2 n^2}{(n+1)^2} + \frac{a^2}{(n+1)^2}} = \frac{a\sqrt{n^2+1}}{n+1}, \quad (5)$$

$$A = \frac{an}{n+1} \cdot \frac{a\sqrt{n^2+1}}{n+1} = \frac{a^2 n \sqrt{n^2+1}}{(n+1)^2}, \quad (6)$$

$$O_{py} = \frac{24 a^2 n \sqrt{n^2+1}}{(n+1)^2}. \quad (7)$$

Für  $n = 1$  wird  $h_1 = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ ,  $A = \frac{a^2\sqrt{2}}{4}$ , endlich

$$O_{py(n=1)} = O_{rh} = \frac{24 a^2 \sqrt{2}}{4} = 6a^2 \sqrt{2}.$$

Für  $n = \infty$  wird  $h_1 = a$ ,  $A = a^2$  und

$$O_{py(n=\infty)} = O_w = 24a^2.$$

Zum Schlusse sei die Berechnung der »Pyramidenkante« angeführt. Es ist:

$$\sigma = \sqrt{\frac{a^2 n^2}{(n+1)^2} + \frac{a^2 (n^2+1)}{(n+1)^2}} = \sigma = \frac{a\sqrt{2n^2+1}}{n+1}.$$

Für  $n = 1$  wird  $\sigma$  zur Kante des Rhombendodekaëders:  $\sigma_{(n=1)} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ .

Für  $n = \infty$  wird  $\sigma$  zur halben Diagonale der Würfelfläche.

$$\sigma_{n=\infty} = \frac{a\sqrt{2} \cdot n}{n} = a\sqrt{2}, \quad D^2 = 4a^2 + 4a^2, \quad D = a\sqrt{8} = D = 2a\sqrt{2}$$

und  $\frac{D}{2} = a\sqrt{2}.$

#### V. Triakisoktaëder (hh1) (vergl. Fig. 2 Taf. III).

Um das Volumen  $V_{tr}$  zu bestimmen, zerlege ich den Körper in acht Theile; ein solcher Theil (Oktant) zerfällt wieder in zwei Theile, den Oktaëderoktanten ( $ABCO$ ) und die aufgesetzte dreiseitige Pyramide ( $ABCD$ ).

Daher ist:

$$V_{tr} = 8 \left( \frac{a^3}{6} + py \right), \text{ wenn } py = ABCD.$$

Zur Bestimmung von  $py$  brauche ich die Grössen:

$$AB = a\sqrt{2}, AD, DE, AE.$$

$$AE = \frac{1}{3} \cdot \frac{a\sqrt{2}}{2} \cdot \sqrt{3} = \frac{a\sqrt{6}}{3}, \quad DE = \sqrt{AD^2 - AE^2} = \sqrt{AD^2 - \frac{2a^2}{3}}.$$

Zur Berechnung von  $AD$  benutze ich das sphärische Dreieck  $KLM$ , dessen Seiten ich folgeweise mit  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  bezeichne. In diesem Dreiecke ist  $M = 45^\circ$ ,  $K = \varphi$ ,  $\lambda = 45^\circ$ .

Es ist:

$$\tan \varphi = n\alpha = \frac{a}{\frac{1}{\sqrt{2}}} = n\sqrt{2} \quad (1)$$

und

$$\cos L = \frac{\cos K \sin (M - w)}{\sin w},$$

wobei der Hülfswinkel  $w$  durch die Gleichung  $\cotg w = \tan K \cos \lambda$  bestimmt ist<sup>1)</sup>.

Da  $\tan K = \tan \varphi$ , so ist auch  $\cotg w = \tan \varphi \cos \lambda$  und

$$\cotg w = n\sqrt{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = n, \quad (2)$$

$$\cos L = \frac{\cos \varphi \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \cos w - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin w \right)}{\sin w}.$$

Ferner ist:

$$\sin w = \frac{\tan w}{1 + \tan^2 w} \quad \text{und} \quad \cos w = \frac{1}{1 + \tan^2 w}.$$

1) Sind nämlich in einem schiefwinkeligen sphärischen Dreiecke zwei Winkel  $A$  und  $B$  und die von ihnen eingeschlossene Seite  $c$  gegeben, so resultiren folgende Gleichungen:

$$\cos C = \frac{\cos A \sin (B - w)}{\sin w},$$

wenn der Hülfswinkel  $w$  gegeben ist durch folgende Gleichung:  $\cotg w = \tan A \cos c$ .

Ich hätte also auch schreiben können:

$$\cos L = \frac{\cos M \sin (K - w)}{\sin w} \quad \text{und} \quad \cotg w = \tan M \cos \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

daraus folgt:

$$\cos L = \frac{\frac{1}{\sqrt{2}} (\sin \varphi \cos w - \cos \varphi \sin w)}{\sin w} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \varphi \cotg w - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi$$

oder  $\cos L = \frac{1}{2} \sin \varphi - \frac{\cos \varphi}{\sqrt{2}}$ ; da nun  $\tan \varphi = n\sqrt{2}$ , so folgt:

$$\sin \varphi = \frac{n\sqrt{2}}{\sqrt{1 + 2n^2}} \quad \text{und} \quad \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + 2n^2}}, \quad \text{daher ist}$$

$$\cos L = \frac{n\sqrt{2}}{2\sqrt{1 + 2n^2}} - \frac{1}{\sqrt{2(1 + 2n^2)}} = \frac{n - 1}{\sqrt{2(1 + 2n^2)}} \quad (\text{vergl. Gleichung (3) im Text}).$$

Daher ist:

$$\sin w = \frac{\frac{1}{n}}{\sqrt{1 + \frac{1}{n^2}}} \quad \text{und} \quad \cos w = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{n^2}}}$$

oder:

$$\sin w = \frac{1}{\sqrt{n^2 + 1}} \quad \text{und} \quad \cos w = \frac{n}{\sqrt{n^2 + 1}}.$$

$$\cos L = \frac{\cos \varphi \left( \frac{n}{\sqrt{2(n^2 + 1)}} - \frac{1}{\sqrt{2(n^2 + 1)}} \right)}{\frac{1}{\sqrt{n^2 + 1}}}, \quad \text{oder, da } \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + 2n^2}};$$

$$\cos L = \frac{1}{\sqrt{1 + 2n^2}} \left( \frac{n - 1}{\sqrt{2(n^2 + 1)}} \right) \sqrt{n^2 + 1},$$

$$\text{daher} \quad \cos L = \frac{n - 1}{\sqrt{2(1 + 2n^2)}}. \quad (3)$$

Ferner ist:

$$\sin L = \sqrt{1 - \frac{(n - 1)^2}{2(1 + 2n^2)}} = \sqrt{\frac{3n^2 + 2n + 1}{4n^2 + 2}}. \quad (4)$$

Ferner ist:  $\sin \lambda : \sin \mu = \sin L : \sin 45^\circ$  oder

$$\frac{1}{\sqrt{2}} : \sin \mu = \sqrt{\frac{3n^2 + 2n + 1}{4n^2 + 2}} : \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$\text{woraus} \quad \sin \mu = \frac{1}{2} : \sqrt{\frac{3n^2 + 2n + 1}{4n^2 + 2}} = \frac{\sqrt{4n^2 + 2}}{2\sqrt{3n^2 + 2n + 1}} \quad (5)$$

$$\text{und} \quad \cos \mu = \sqrt{\frac{2n^2 + 2n + 0,5}{3n^2 + 2n + 1}}. \quad (6)$$

Aus dem Dreiecke  $ADF$  folgt:

$$AD = \frac{AF}{\cos \mu} \quad \text{oder} \quad AD = \frac{a\sqrt{2}}{2} : \sqrt{\frac{2n^2 + 2n + 0,5}{3n^2 + 2n + 1}},$$

$$\text{daher} \quad AD = \frac{a\sqrt{3n^2 + 2n + 1}}{\sqrt{4n^2 + 4n + 1}} \quad (7)$$

$$\text{oder} \quad AD = \frac{a\sqrt{3n^2 + 2n + 1}}{2n + 1}. \quad (8)$$

Endlich ist:

$$DE = \sqrt{\frac{3a^2n^2 + 2a^2n + a^2}{4n^2 + 4n + 1} - \frac{2a^2}{3}}$$

$$\text{oder} \quad DE = \sqrt{\frac{9a^2n^2 + 6a^2n + 3a^2 - 8a^2n^2 - 8a^2n - 2a^2}{3 \cdot (2n + 1)^2}}$$

und  $DE = \sqrt{\frac{a^2 n^2 - 2a^2 n + a^2}{3 \cdot (2n + 1)^2}} = \frac{a(n-1)}{\sqrt{3}(2n+1)}.$  (9)

Daher ist das Volumen der Pyramide  $ABCD = py =$   
 $= \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 \sqrt{3} \cdot \frac{a(n-1)}{3 \cdot \sqrt{3}(2n+1)} = \frac{2a^2}{4} \cdot \frac{a(n-1)}{3 \cdot (2n+1)} = \frac{a^3(n-1)}{6(2n+1)}.$  (10)

$V_{tr} = 8 \left( \frac{a^3}{6} + \frac{a^3(n-1)}{6(2n+1)} \right) = \frac{8a^3}{6} \left( 1 + \frac{n-1}{2n+1} \right) =$   
 $= \frac{4a^3}{3} \left( \frac{3n}{2n+1} \right) = \frac{4a^3 n}{2n+1}.$  (11)

Discussion der Formeln (9), (10), (11).

Geht das Triakisoktaëder in das Oktaëder über, so muss  $n = 1$  werden; in diesem Falle wird:

$$DE_{(n=1)} = \frac{a(1-1)}{\sqrt{3}(2n+1)} = 0,$$

$$py_{(n=1)} = \frac{a^3(1-1)}{6(2n+1)} = 0$$

und  $V_{tr(n=1)} = V_o = \frac{4a^3}{3}.$

Geht aber das Triakisoktaëder in das Rhombendodekaëder über, so muss  $n = \infty$  werden. In diesem Falle wird wieder:

$$DE = \frac{a \cdot n}{\sqrt{3} \cdot 2n} = \frac{a}{2\sqrt{3}}.$$

Es muss dann  $OE + ED = OD$ , das ist der trigonalen Zwischenaxe des Rhombendodekaëders gleich sein.

Es ist wirklich  $\frac{a}{\sqrt{3}} + \frac{a}{2\sqrt{3}} = \frac{a\sqrt{3}}{2},$  wie folgt:

$$\frac{2a + a}{2\sqrt{3}} = \frac{3a}{2\sqrt{3}} = \frac{a\sqrt{3}\sqrt{3}}{2\sqrt{3}} = \frac{3a}{2\sqrt{3}}.$$

Ebenso muss:

$$py_{(n=\infty)} = \frac{2a^3 - \frac{4a^3}{3}}{8} = \frac{a^3}{4} - \frac{a^3}{6} = \frac{2a^3}{24} = \frac{a^3}{12}$$

sein. Es ist wirklich  $py_{(n=\infty)} = \frac{a^3 \cdot n}{6 \cdot 2n} = \frac{a^3}{12}.$

Endlich muss für  $n = \infty$ :

$$V_{tr} = V_{rh} = \frac{4a^3 \cdot n}{2n} = 2a^3 \text{ sein.}$$



Für die Bestimmung der Oberfläche gilt folgende Gleichung:  $O_{tr} = 24 \mathcal{A}$ , wobei  $\mathcal{A}$  der Flächeninhalt des Dreieckes  $ABD$  ist.

Es ist:

$$\mathcal{A} = AF \cdot DF = \frac{a\sqrt{2}}{2} \cdot DF,$$

$$DF = \sqrt{\frac{3a^2n^2 + 2a^2n + a^2}{4n^2 + 4n + 4} - \frac{a^2}{2}} = \sqrt{\frac{2a^2n^2 + a^2}{2(2n+1)^2}} = \frac{a\sqrt{2n^2+1}}{\sqrt{2} \cdot (2n+1)}, \quad (12)$$

$$\mathcal{A} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{a\sqrt{2n^2+1}}{(2n+1)\sqrt{2}} = \frac{a^2\sqrt{2n^2+1}}{2(2n+1)}, \quad (13)$$

$$O_{tr} = 24 \mathcal{A} = \frac{12a^2\sqrt{2n^2+1}}{2n+1}. \quad (14)$$

Discussion der Formeln (12), (13), (14).

Geht das Triakisoktaëder in das Oktaëder über, so muss

$$DF = EF = \frac{1}{3} \cdot \frac{a\sqrt{2}}{2} \sqrt{3} = \frac{a}{\sqrt{6}} \text{ werden.}$$

Es ist  $DF_{(n=1)} = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{2} \cdot 3} = \frac{a}{\sqrt{6}}.$

Ferner muss:

$$\mathcal{A}_{(n=1)} = \frac{a^2\sqrt{3}}{6} \text{ sein; es ist wirklich } \mathcal{A}_{n=1} = \frac{a^2\sqrt{3}}{6}.$$

Endlich muss:

$$O_{tr(n=1)} = O_o = \frac{12a^2\sqrt{3}}{3} = 4a^2\sqrt{3} \text{ sein.}$$

## VI. Deltoidikositetraëder $\{hkk\}$ .

Zur Berechnung des Volumens und der Oberfläche dieses Körpers ist es zunächst nothwendig folgende Grössen zu kennen:  $AB = AF$ ,  $OB = OF$ ,  $BF$ ,  $GB = GD = GF$  und  $AO = a$ . (Vergl. Fig. 3 Taf. III). Wähle ich die Gerade  $OC$  zur Abscissen-, die Gerade  $OA$  zur Ordinatenaxe, so sind die Coordinaten des Punktes  $B$  ( $\xi, \eta$ ) sehr leicht aus den Gleichungen der beiden sich schneidenden Geraden  $AB$  und  $BC$  zu bestimmen.

$AB$  ist durch folgende Coordinaten bestimmt:

$$x_1 = 0, \quad y_1 = a, \quad x_2 = na \text{ (in unserem Falle } 2a), \quad y_2 = 0.$$

$BC$  ist durch folgende Coordinaten bestimmt:

$$x_3 = 0, \quad y_3 = na, \quad x_4 = a, \quad y_4 = 0.$$

Daher lautet die Gleichung der Geraden  $AB$ :

$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1) \quad \text{oder} \quad y - a = \frac{0 - a}{na - 0} (x - 0),$$

$$y = -\frac{x}{n} + a. \quad (1)$$

Die Gleichung der Geraden  $BC$  lautet:

$$y - y_3 = \frac{y_4 - y_3}{x_4 - x_3} (x - x_3) \quad \text{oder} \quad y - na = \frac{0 - na}{a - 0} (x - 0),$$

$$y = -nx + na. \quad (2)$$

Daher:  $\eta = -\frac{\xi}{n} + a$  und  $\eta = -n\xi + na,$

woraus  $\eta = \xi = \frac{an}{n+1}.$  (3)

$$AB = \sqrt{\xi^2 + (a - \eta)^2} = \sqrt{\frac{a^2 n^2}{(n+1)^2} + \frac{a^2}{(n+1)^2}} = \frac{a\sqrt{n^2+1}}{n+1}, \quad (4)$$

$$OB = \sqrt{\xi^2 + \eta^2} = \frac{an\sqrt{2}}{n+1}. \quad (5)$$

Die Grössen  $BF$  und  $BG$  können erst später bestimmt werden. Zunächst will ich durch den Punkt  $A$  als Kugelmittelpunkt das sphärische Dreieck  $KLM$  legen. (Die Seiten  $k, l, m$  sind in der Zeichnung ohne Buchstaben.)

Dann ist  $\frac{na}{a} = n = \tan k = \tan l,$

ferner ist  $\cos m = \cos l \times \cos k = \cos^2 l$  und

da  $\cos l = \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 l}}, \quad \cos^2 l = \frac{1 + n^2}{1} = \cos m,$

woraus  $\sin m = \frac{n\sqrt{n^2+2}}{n^2+1}. \quad (6)$

Für die Fläche des Dreieckes  $ABF$  ergibt sich somit:

$$f_{ABF} = \frac{AB \cdot AF \sin m}{2} = \frac{a^2(n^2+1)}{(n+1)^2} \cdot \frac{n\sqrt{n^2+2}}{2 \cdot (n^2+1)} =$$

$$= f_1 = \frac{a^2 n}{2} \cdot \frac{\sqrt{n^2+2}}{(n+1)^2}. \quad (7)$$

Ferner ist:

$$BF^2 = \frac{2a^2(n^2+1)}{(n+1)^2} - \frac{2a^2(n^2+1)}{(n+1)^2} \cdot \frac{1}{1+n^2}.$$

Nach gehöriger Reduction findet man:

$$BF = \frac{an\sqrt{2}}{n+1}. \quad (8)$$

Nun lege ich durch  $B$  als Kugelmittelpunkt ein zweites sphärisches Dreieck  $NPQ$ . (Die Seiten  $\nu$ ,<sup>1)</sup>  $p$ ,  $q$  sind in der Zeichnung ohne Buchstaben). Der Gang der Rechnung ist nun folgender: Um  $GB$  zu bestimmen brauche ich  $\angle \nu$ ,  $\nu$  finde ich aus dem sphärischen Dreiecke, wenn ich  $\angle p$  kenne; dieser ist mir aber durch folgende Gleichung gegeben:

$$45^\circ + l + p = 180^\circ, \quad (9)$$

woraus  $p = 135^\circ - l$ ;  $\sin p = \sin 135^\circ \cos l - \cos 135^\circ \sin l$ ,

$$\text{und da } \sin 135^\circ = \sin 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \sin p = \frac{\cos l + \sin l}{\sqrt{2}}. \quad (10)$$

Ferner ist:  $\tan \nu = \sin p \tan N = \sin p \tan k$  und  
 $\cos m = \cotg^2 k = \cos^2 l$  oder  $\cotg k = \cos l$ .

$$\frac{1}{\cotg k} = \tan k = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{1 + n^2}}} = \sqrt{n^2 + 1},$$

$$\tan \nu = \frac{\cos l + \sin l}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{n^2 + 1} \quad \text{und}$$

$$\tan \nu = \left( \frac{1 + n}{\sqrt{n^2 + 1}} \cdot \sqrt{n^2 + 1} \right) : \sqrt{2} = \frac{1 + n}{\sqrt{2}}. \quad (11)$$

Für das Dreieck  $OBG$  besteht folgende Gleichung:

$OB : BG = \sin \beta : \sin \alpha$ ; da  $\beta = 180^\circ - (\alpha + \nu)$ , so ist:

$$\frac{an\sqrt{2}}{n+1} : BG = (\sin \alpha \cos \nu + \cos \alpha \sin \nu) : \sin \alpha$$

oder

$$BG = \frac{an\sqrt{2}}{n+1} : \{\cos \nu + \cotg \alpha \sin \nu\},$$

$$BG = \frac{an\sqrt{2}}{n+1} : \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{(n+1)^2}{2}}} + \cotg \alpha \cdot \frac{\frac{n+1}{\sqrt{2}}}{\sqrt{1 + \frac{(n+1)^2}{2}}} \right\}.$$

Nun ist  $\cotg \alpha = \tan \tau = \sqrt{2}$ , daher

$$BG = \frac{an\sqrt{2}}{n+1} : \left\{ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{n^2 + 2n + 3}} + \frac{(n+1)\sqrt{2}}{\sqrt{n^2 + 2n + 3}} \right\},$$

woraus nach gehöriger Reduction

$$BG = \frac{an\sqrt{n^2 + 2n + 3}}{n^2 + 3n + 2} \quad (12)$$

folgt.

<sup>1)</sup> Ich gebrauche den griechischen Buchstaben, um einer Verwechslung mit  $n$  vorzubeugen.

Die Richtigkeit dieser Formel ergibt die Discussion für  $n = 1$ ; dann wird

$$BG = \frac{a\sqrt{6}}{6} = \frac{1}{3} \cdot \frac{a\sqrt{2}}{2} \cdot \sqrt{3} = \frac{a\sqrt{6}}{6}, \text{ q. e. d.}$$

Für die Fläche des Dreieckes  $BGF$  ergibt sich somit folgende Gleichung:

$$f_{BGF} = f_2 = \frac{BF}{2} \cdot h,$$

wenn  $h$  die von  $G$  auf  $BF$  gezogenen Senkrechte ist.

$$h = \sqrt{GB^2 - \frac{BF^2}{4}} = \sqrt{\frac{a^2 n^2 (n^2 + 2n + 3)}{(n^2 + 3n + 2)^2} - \frac{a^2 n^2}{2(n+1)^2}}, \text{ somit}$$

$$f_2 = \frac{an\sqrt{2}}{2(n+1)} \cdot \sqrt{\frac{a^2 n^2 (n^2 + 2n + 3)}{(n^2 + 3n + 2)^2} - \frac{a^2 n^2}{2(n+1)^2}};$$

nach gehöriger Reduction findet man:

$$f_2 = \frac{a^2 n^2 \sqrt{n^4 + 2n^3 + 3n^2 + 4n + 2}}{2(n+1)^2 (n^2 + 3n + 2)}. \quad (13)$$

#### Berechnung des Volumens.

$V_d = 24 py$ , wenn  $py$  = dem Volumen einer Pyramide  $ABGFO$ . Diese Pyramide wird durch die Symmetrieebene  $AOG$  in zwei gleiche Theile getheilt. Ein solcher Theil, z. B.  $ABOG$ , kann als eine Pyramide mit der Basis  $ABO$  und mit dem Scheitel  $G$  aufgefasst werden. Dann ist

$$V_d = \frac{48}{3} \cdot \frac{a \cdot an\sqrt{2}}{2 \cdot (n+1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{an\sqrt{n^2 + 2n + 3}}{n^2 + 3n + 2} \cdot \sin \nu,$$

$$\tan \nu = \frac{1+n}{\sqrt{2}}, \quad \sin \nu = \frac{\frac{1+n}{\sqrt{2}}}{\sqrt{1 + \frac{(1+n)^2}{2}}} = \frac{1+n}{\sqrt{n^2 + 2n + 3}},$$

$$\text{daher} \quad V_d = \frac{8a^2 n}{(n+1)} \cdot \frac{an\sqrt{n^2 + 2n + 3}}{n^2 + 3n + 2} \cdot \frac{1+n}{\sqrt{n^2 + 2n + 3}},$$

$$V_d = \frac{8a^3 n^2}{n^2 + 3n + 2}. \quad (14)$$

Die Oberfläche ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$O_d = 24(f_1 + f_2), \quad (15)$$

$$O_d = 24 \left\{ \frac{a^2 n}{2} \cdot \frac{\sqrt{n^2 + 2}}{(n+1)^2} + \frac{a^2 n^2 \sqrt{n^4 + 2n^3 + 3n^2 + 4n + 2}}{2(n+1)^2 \cdot (n^2 + 3n + 2)} \right\}$$

oder nach gehöriger Reduction:

$$O_d = \frac{12a^2n[\sqrt{n^6+6n^5+15n^4+24n^3+30n^2+24n+8} + \sqrt{n^6+2n^5+3n^4+4n^3+2n^2}]}{(n+1)^2(n^2+3n+2)}. \quad (16)$$

Zum Schlusse sei noch die Länge der trigonalen Zwischenaxe  $OG$  bestimmt.

Es ist:  $OG : GB = \sin \nu : \sin \alpha$ ,

$$OG = \left( \frac{an\sqrt{n^2+2n+3}}{n^2+3n+2} \cdot \frac{n+1}{\sqrt{n^2+2n+3}} \right) : \frac{1}{\sqrt{3}},$$

$$OG = \frac{an(n+1)\sqrt{3}}{n^2+3n+2}. \quad (17)$$

Discussion der erhaltenen Formeln.

Wird  $n=1$ , so geht die Form in das Oktaëder über. Daher wird:

$$AB = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \text{der halben Oktaëderkante } \frac{a\sqrt{2}}{2},$$

$$OB = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \text{der halben Zwischenaxen} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

$$BF = \frac{a\sqrt{2}}{2} = \text{der halben Oktaëderkante } \frac{a\sqrt{2}}{2},$$

$$BG = \frac{a}{\sqrt{6}}, \text{ wie wir früher fanden.}$$

$$OG = \frac{2a\sqrt{3}}{6} = \frac{a\sqrt{3}}{3} = \frac{a}{\sqrt{3}} \text{ (trigonale Zwischenaxe des Oktaëders).}$$

$$V_{d(n=1)} = V_o = \frac{8a^3}{6} = \frac{4a^3}{3},$$

$$O_{d(n=1)} = O_o = \frac{12a^2[\sqrt{108} + \sqrt{12}]}{4 \cdot 6} = \frac{a^2}{2} (3\sqrt{12} + \sqrt{12}) = 4a^2\sqrt{3}.$$

Wird  $n=\infty$ , so geht die Form in den Würfel über. Daher wird:

$$AB = a, \quad OB = a\sqrt{2}, \quad BF = a\sqrt{2}, \quad BG = a, \quad OG = a\sqrt{3}.$$

Ferner wird:

$$V_{d(n=\infty)} = V_w = 8a^3,$$

$$O_{d(n=\infty)} = O_w = \frac{12a^2 \cdot n \cdot 2n^3}{n^4} = 24a^2.$$

Das Deltoidikositetraëder  $nOn$  muss in das Triakisoktaëder übergehen, wenn das eine  $n=1$  wird. Auch in diesem Falle giebt die Discussion volle Klarheit. Einige Beispiele.

$$\begin{array}{ll}
 nOn \text{ (Fig. 3).} & nO \text{ (Fig. 2).} \\
 BA = \frac{a\sqrt{n^2+1}}{n+1} & \text{erscheint als } AF = \frac{a\sqrt{2}}{2} \\
 OB = \frac{an\sqrt{2}}{a+1} & - \quad - \quad OF = \frac{a\sqrt{2}}{2} \\
 V_d = \frac{8a^3n^2}{n^2+3a+2} & - \quad - \quad V_{ln} = \frac{4a^3n}{2n+1}.
 \end{array}$$

Es ist nämlich:

$$\begin{aligned}
 \frac{8a^3n^2}{n^2+3n+2} &= \frac{8a^3n \cdot 1}{n \cdot 1 + 3n + 2} = \\
 &= \frac{8a^3n}{4n+2} = \frac{8a^3n}{2(2n+1)} = \frac{4a^3n}{2n+1}, \text{ q. e. d.} \\
 OG = \frac{an(n+1)\sqrt{3}}{n^2+3n+2} &\text{ erscheint als } OD = OE + ED = \frac{a}{\sqrt{3}} + \frac{a(n-1)}{\sqrt{3}(2n+1)}.
 \end{aligned}$$

Es ist nämlich:

$$\begin{aligned}
 \frac{an \cdot 2\sqrt{3}}{n \cdot 1 + 3n + 2} &= \frac{2an\sqrt{3}}{4n+2} = \frac{an\sqrt{3}}{2n+1} = \frac{n}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{n+1}{2n+1}\right) = \\
 &= \frac{a}{\sqrt{3}} \left(\frac{3n}{2n+1}\right) = \frac{an\sqrt{3}}{2n+1}, \text{ q. e. d.}
 \end{aligned}$$

#### VII. Hexakisoktaëder {hkl} (vergl. Fig. 4 Taf. III).

Die Fläche  $DEO'$  habe die Parameter  $a$ ,  $ma = 2a$ ,  $na = 3a$  (bezogen auf Längs-, Quer- und Verticalaxe). Dann sind ganz analog wie beim Deltoidikositetraëder die Coordinaten  $\xi$  und  $\eta$  des Punktes  $D$  gegeben durch:

$$\xi = \frac{ma}{m+1}, \quad \eta = \frac{na}{m+1}.$$

Daher ist:

$$OD = \frac{am\sqrt{2}}{m+1}, \quad (1) \quad ED = \frac{a\sqrt{m^2+1}}{m+1}. \quad (2)$$

Lege ich mit  $E$  bzw.  $D$  als Kugelmittelpunkt die sphärischen Dreiecke  $KLM$  und  $NPQ$  und bezeichne ich die Seiten dieser Dreiecke mit  $k, l, \mu$  bzw.  $\nu, p, q$ , so ergibt sich Folgendes:

$$\frac{ma}{a} = \tan l, \quad (3) \quad \frac{na(m+1)}{am\sqrt{2}} = \tan \nu, \quad (4)$$

ferner ist:

$$V_{ho} = \frac{48}{3} \cdot \frac{a \cdot am\sqrt{2}}{2(m+1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot h = \frac{8a^2m}{m+1} \cdot h, \quad (5)$$

wobei  $h = O'R$  d. i. die Höhe des Dreieckes  $OO'D$ . Zur Berechnung von  $h$  brauchen wir die Grössen  $O'D$  und  $\angle \nu$ .

Es ist:

$$OD : O'D = \sin \psi : \sin \varphi, \quad \psi = 180^\circ - (\varphi + \nu) \text{ und } \varphi = 90^\circ - \tau.$$

Daher:

$$\sin \psi = \sin \varphi \cos \nu + \cos \varphi \sin \nu \text{ und } \sin \varphi = \cos \tau = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

da  $\tan \tau = \sqrt{2}; \quad \cos \varphi = \sqrt{\frac{2}{3}}.$

Ferner ist:

$$\cos \nu = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{n^2(m+1)^2}{2m^2}}} = \frac{m\sqrt{2}}{\sqrt{2m^2 + n^2m^2 + 2mn^2 + n^2}} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{und } \sin \nu &= \sqrt{1 - \frac{2m^2}{2m^2 + n^2m^2 + 2mn^2 + n^2}} = \\ &= \sqrt{\frac{n^2m^2 + 2mn^2 + n^2}{2m^2 + n^2m^2 + 2mn^2 + n^2}} = \sqrt{\frac{n^2(m+1)^2}{2m^2 + n^2m^2 + 2mn^2 + n^2}} = \sin \nu. \end{aligned} \quad (7)$$

Daher:

$$OD : O'D = \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{m\sqrt{2}}{\sqrt{N}} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{n(m+1)}{\sqrt{N}} \right) : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

und

$$\begin{aligned} O'D &= \frac{am\sqrt{2}}{(m+1)\sqrt{3}} : \frac{\sqrt{2}(m+nm+n)}{\sqrt{3}\sqrt{N}} = \\ &= \frac{am\sqrt{2}}{\sqrt{3}(m+1)} \cdot \frac{\sqrt{3}\sqrt{N}}{\sqrt{2}(m+nm+n)} = \frac{am\sqrt{2m^2 + n^2m^2 + 2mn^2 + n^2}}{(m+1)(m+nm+n)}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} h &= \frac{am\sqrt{2m^2 + n^2m^2 + 2mn^2 + n^2}}{(m+1)(m+nm+n)} \cdot \frac{n(m+1)}{\sqrt{2m^2 + n^2m^2 + 2mn^2 + n^2}} = \\ &= \frac{amn}{m+nm+n}. \end{aligned} \quad (9)$$

Daher:

$$V_{ho} = \frac{8a^2m}{m+1} \cdot \frac{amn}{m+nm+n} = \frac{8a^3m^2n}{(m+1)(m+nm+n)}. \quad (10)$$

Discussion der Volumsformel.

1)  $m = n = 1$  (Oktaëder):

$$V_{ho(m=n=1)} = V_o = \frac{8a^3}{2 \cdot 3} = \frac{4a^3}{3}.$$

2)  $m = n = \infty$  (Würfel):

$$V_{ho(m=n=\infty)} = \frac{8a^3 \cdot m^3}{m^2 + m^3 - m^2} = \frac{8a^3 \cdot m^3}{m^3} = 8a^3 = V_w.$$

3)  $m = 1, n = \infty$  (Rhombendodekaëder):

$$V_{ho(m=1, n=\infty)} = V_{rh} = \frac{8a^3 \cdot n}{2 \cdot 2n} = 2a^3.$$

4)  $m = m, n = \infty$  (Pyramidenwürfel):

$$V_{ho(m=m, n=\infty)} = V_{py} = \frac{8a^3m^2}{m+1} \cdot \frac{n}{n(1+m)+m} = \frac{8a^3m^2}{(m+1)^2}.$$

5)  $m = 1, n = n$  (Triakisoktaëder):

$$V_{ho(m=1, n=n)} = V_{tr} = \frac{8a^3n}{2(1+2n)} = \frac{4a^3n}{1+2n}.$$

6)  $n = m$  (Deltoidikositetraëder):

$$V_{ho(n=m)} = \frac{8a^3n^3}{(n+1)(2n+n^2)} = \frac{8a^3n^2}{(n+1)(2+n)} = \frac{8a^3n^2}{n^2+3n+2} = V_{\delta}.$$

#### Berechnung von $O_{ho}$ .

Die Oberfläche unseres Körpers setzt sich aus 48 Dreiecken, jedes von der Grösse und Form  $EDO'$ , zusammen.

$$f_{EDO'} = \frac{EDh_1}{2} = \frac{a\sqrt{m^2+1}}{m+1} \cdot \frac{h_1}{2},$$

wenn  $h_1$  die Höhe  $O'J$  des Dreieckes  $EDO'$  ist. Daher ist:

$$O_{ho} = \frac{24 \cdot a\sqrt{m^2+1}}{m+1} \cdot h_1, \quad (1)$$

$$h_1 = O'D \sin q = \frac{am\sqrt{2m^2+n^2m^2+2mn^2+n^2}}{(m+1)(m+nm+n)} \cdot \sin q. \quad (2)$$

Zur Berechnung von  $\sin q$  dient folgende Gleichung:

$$\cos q = \cos \nu \cos p = \frac{m\sqrt{2}}{\sqrt{2m^2+n^2m^2+2mn^2+n^2}} \cdot \cos p. \quad (3)$$

Es ist aber auch im Dreiecke  $EDO \angle l + 45^\circ + p = 180^\circ$ , daher

$$p = 135^\circ - l$$

und  $\cos p = \cos 135^\circ \cos l + \sin 135^\circ \sin l$  oder

$$\cos p = -\frac{\cos l}{\sqrt{2}} + \frac{\sin l}{\sqrt{2}}. \quad (4)$$

Nun ist aber  $\tan l = m$ , daher

$$\cos l = \frac{1}{\sqrt{1+m^2}} \text{ und } \sin l = \frac{m}{\sqrt{1+m^2}},$$

also ist:

$$\cos p = \frac{m-1}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{1+m^2}} \text{ und}$$

$$\cos q = \frac{m\sqrt{2}}{\sqrt{N}} \cdot \frac{m-1}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{1+m^2}}, \quad (5)$$

wo

$$N = 2m^2 + n^2m^2 + 2mn^2 + n^2 \text{ (vergl. Formel (3))}$$



$$\text{und } \sin 2 = \sqrt{1 - \left( \frac{2m^2(m-1)^2}{2 \cdot (1+m^2)N} \right)} = \\ = \sqrt{2} \cdot \frac{\sqrt{m^4n^2 + m^4 + 2m^3n^2 + 2m^3 + 2m^2n^2 + m^2 + 2mn^2 + n^2}}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{N} \cdot \sqrt{1+m^2}}, \quad (6)$$

folglich ist:

$$h_1 = \frac{am\sqrt{N} \cdot \sqrt{Z}}{(m+1)(m+mn+n)\sqrt{N}\sqrt{2} \cdot \sqrt{1+m^2}},$$

wo  $Z$  dem Zähler in Formel (6) gleich ist.

Daher ist endlich:

$$O_{ho} = \frac{24a\sqrt{m^2+1} \cdot am \cdot \sqrt{N} \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{Z}}{(m+1)(m+1)(m+mn+n) \cdot \sqrt{N} \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{1+m^2}} = \\ = O_{ho} = \frac{24a^2m\sqrt{Z}}{(m+1)^2(m+mn+n)}. \quad (7)$$

#### Discussion der Formel.

1)  $m = n = 1$ .

$$O_{ho(m=n=1)} = O_o = \frac{24a^2\sqrt{12}}{4 \cdot 3} = \frac{48a^2\sqrt{3}}{12} = 4a^2\sqrt{3}.$$

2)  $m = n = \infty$ .

$$O_{ho(m=n=\infty)} = O_w = \frac{24a^2n \mid n^6 + 2n^5 + n^4 + 2n^4 + 4n^3 + 2n^2}{(n+1)^2(2n+n^2)} = \\ = \frac{24a^2n^4}{n^4} = 24a^2.$$

3)  $m = 1, n = \infty$ .

$$O_{ho(m=1, n=\infty)} = O_{rh} = \frac{24a^2\sqrt{n^2+1} + 2n^2 + 2 + 2n^2 + 1 + 2n^2 + n^2}{4 \cdot (1+2n)} = \\ = \frac{24a^2n \mid 8}{4 \cdot 2n} = 6a^2\sqrt{2}.$$

4)  $m = m, n = \infty$ .

$$O_{ho} = O_{py} = \frac{24a^2m \cdot \sqrt{m^2+1}}{(m+1)^2}.$$

5)  $m = 1, n = n$ .

$$O_{ho} = O_{tr} = \frac{24a^2\sqrt{n^2+1} + 2n^2 + 2 + 2n^2 + 1 + 2n^2 + n^2}{4 \cdot (1+2n)} = \\ = \frac{24a^2 \cdot \sqrt{4+8n^2}}{4 \cdot (1+2n)} = \frac{2 \cdot 6a^2\sqrt{2n^2+1}}{2n+1} = \frac{12a^2\sqrt{2n^2+1}}{2n+1}.$$

6)  $n = m$ .

$$O_{ho} = O_d = \frac{24a^2n \mid n^6 + 2n^5 + 3n^4 + 4n^3 + 2n^2}{(n+1)^2(2n+n^2)}.$$

Es muss z. B. für  $n = 2$

$$\frac{12a^2n[\sqrt{n^6+6n^5+15n^4+24n^3+30n^2+24n+8} + \sqrt{n^6+2n^5+3n^4+4n^3+2n^2}]}{(n+1)^2(n^2+3n+2)} = \frac{24a^2n\sqrt{n^6+2n^5+3n^4+4n^3+2n^2}}{(n+1)^2(2n+n^2)} \quad 1) \quad \text{sein.}$$

$$\text{Es ist: } \frac{12 \cdot a^2 \cdot 2[\sqrt{864} + \sqrt{246}]}{9 \cdot 12} = \frac{24 \cdot a^2 \cdot 2\sqrt{246}}{9 \cdot 8}$$

$$\text{oder} \quad \frac{2}{3} \cdot 3 \cdot \sqrt{246} = \frac{2}{3} \sqrt{246}.$$

Es ist also die Richtigkeit der Formel erwiesen.

Bezüglich der Discussion der Gleichung  $O_{ho} = O_{py}$  möchte ich bemerken, dass für den Fall  $n = \infty$  der Ausdruck  $\frac{\sqrt{Z}}{m + mn + n}$  den Werth  $\sqrt{m^2 + 1}$  immerhin annehmen kann, da  $\frac{\infty}{\infty}$  unbestimmt ist.

### Anhang.

#### Das Pentagondodekaëder der Krystallographie.

Jedem krystallographischen Pentagondodekaëder lässt sich ein Würfel  $HF KLRSTU$  (vergl. Fig. 5, Taf. III) mit der Kante  $\frac{2an}{n+1}$  einschreiben;  $\frac{2an}{n+1}$  ist aber nichts anderes als die Würfelkante des zugehörigen Pyramidenwürfels  $a : na : \infty a$ , wie wir schon S. 230 fanden.

1) Die Identität dieser Gleichung lässt sich auch allgemein beweisen. Bezeichne ich den längeren Wurzel Ausdruck mit  $\sqrt{A}$ , den kürzeren mit  $\sqrt{B}$ , so ist:

$$\frac{12a^2n[\sqrt{A} + \sqrt{B}]}{(n+1)^2(n^2+3n+2)} = \frac{24a^2n\sqrt{B}}{(n+1)^2(2n+n^2)}.$$

Durch die Factoren  $12a^2n$  und  $(n+1)^2$  gekürzt, findet man

$$\frac{\sqrt{A} + \sqrt{B}}{n^2+3n+2} = \frac{2\sqrt{B}}{2n+n^2} \quad \text{oder} \quad \frac{\sqrt{A} + \sqrt{B}}{(n+2)(n+1)} = \frac{2\sqrt{B}}{n(n+2)}, \quad \text{daher}$$

$$(\sqrt{A} + \sqrt{B})n = (n+1) \cdot 2\sqrt{B} \quad \text{und} \quad n\sqrt{A} + n\sqrt{B} = 2n\sqrt{B} + 2\sqrt{B}.$$

Folglich ist  $n\sqrt{A} = n\sqrt{B} + 2\sqrt{B} = (n+2)\sqrt{B}$ . Quadriert man und setzt für  $\sqrt{A}$  und  $\sqrt{B}$  die obigen Werthe, so ergibt sich

$$\begin{aligned} n^8 + 6n^7 + 15n^6 + 24n^5 + 30n^4 + 24n^3 + 8n^2 &= (n^2+4n+4)(n^6+2n^5+3n^4+4n^3+2n^2) = \\ &= n^8 + 4n^7 + 4n^6 \\ &\quad + 2n^7 + 8n^6 + 8n^5 \\ &\quad + 3n^6 + 12n^5 + 12n^4 \\ &\quad + 4n^5 + 16n^4 + 16n^3 \\ &\quad + 2n^4 + 8n^3 + 8n^2 \\ \hline n^8 + 6n^7 + 15n^6 + 24n^5 + 30n^4 + 24n^3 + 8n^2, \end{aligned}$$

womit die Identität dieser Gleichung auch allgemein erwiesen ist.

Zur Berechnung des Volumens und der Oberfläche unseres Körpers ist zunächst die Kenntniss der Grössen  $EC = x$  und  $GC = y$  (vergl. Fig. 5) erforderlich.

Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke  $A_1OC$  und  $GFC$  folgt:

$$A_1O : OC = GJ : GJ \quad \text{oder} \quad na : a = a : a - x,$$

$$\text{woraus} \quad x = \frac{a(n-1)}{n}. \quad (1)$$

Aus dem Dreiecke  $GJC$  folgt:

$$GC^2 = GJ^2 + CJ^2 \quad \text{oder} \quad y^2 = a^2 + \left(a - \frac{a(n-1)}{n}\right)^2 = a^2 + \frac{a^2}{n^2} = \frac{a^2 n^2 + a^2}{n^2} = \frac{a^2}{n^2} (n^2 + 1), \quad y = \frac{a}{n} \sqrt{n^2 + 1}. \quad (2)$$

Das Volumen unseres Körpers ist gleich dem Volumen des eingeschriebenen Würfels, vermehrt um das Sechsfache eines der Würfelfläche aufsitzen den dreiseitigen abgestutzten Prismas.

$$\text{Daher} \quad V_{\pi} = \left(\frac{2an}{n+1}\right)^3 + 6P \quad (3), \quad \text{wenn} \quad P = HFKLDE.$$

Für die »Höhe« unseres Prismas (senkrechter Abstand des Punktes  $C$  von der Ebene  $HFKL$ ) fanden wir früher S. 230 den Werth  $\frac{a}{n+1}$ , daher ergibt sich Folgendes:

$$P = \frac{2an}{n+1} \cdot \frac{a}{2(n+1)} \cdot \frac{2an}{n+1} - 2 \left\{ \frac{2an}{n+1} \cdot \frac{a}{2(n+1)} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{2an}{n+1} - \frac{2a(n-1)}{n} \right) \right\} =$$

$$= P = \frac{2a^3 n^2}{(n+1)^3} - \frac{2a^3}{3(n+1)^3} = \frac{2a^3(3n^2-1)}{3(n+1)^3}, \quad (4)$$

$$6P = \frac{4a^3(3n^2-1)}{(n+1)^3}. \quad (5)$$

Daher ist endlich

$$V_{\pi} = \frac{8a^3 n^3 + 4a^3(3n^2-1)}{(n+1)^3} = \frac{8a^3(n^3 + 1,5n^2 - 0,5)}{(n+1)^3}. \quad (6)$$

Discussion der erhaltenen Formeln.

Für  $n = 1$  wird  $V_{\pi(n=1)} = V_{rh}$ .

Es ist  $V_{\pi(n=1)} = \frac{8a^3(1 + 1,5 - 0,5)}{8} = 3a^3 = V_{rh}$ .

Für  $n = \infty$  wird  $V_{\pi} = V_w$ .

Es ist  $V_{\pi(n=\infty)} = 8a^3 = V_w$ .

Für  $n = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$  muss unser Ausdruck in die Formel für das Volumen des stereometrischen Pentagondodekaëders übergehen.

Es ist 
$$V_{\pi} \left( n = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \right) = \frac{8a^3(30 + 14\sqrt{5})}{72 + 32\sqrt{5}}. \quad (7)$$

Bezeichne ich die Fünfecksseite eines regelmässigen Pentagondodekaeders mit  $s$ , so ist das Volumen dieses Körpers durch folgende Gleichung gegeben<sup>1)</sup>:

$$V = \frac{s^3}{4} (15 + 7\sqrt{5}). \quad (8)$$

Ich will nun die Identität der Formeln

$$V = \frac{s^3}{4} (15 + 7\sqrt{5}) = V_{\pi} \left( n = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \right) = \frac{8a^3(30 + 14\sqrt{5})}{72 + 32\sqrt{5}} \quad (9)$$

nachweisen.

Die Halbhaxe  $\cdot a \cdot$  eines stereometrischen Pentagondodekaeders  $= a = \sqrt{R^2 - \left(\frac{s}{2}\right)^2}$ , wenn  $R$  der Radius der umschriebenen Kugel ist.

$$R^1) = \frac{s}{4} \sqrt{18 + 5\sqrt{5}}, \text{ daher } a = \frac{s}{4} \sqrt{14 + 6\sqrt{5}} \text{ und } s = \frac{4a}{\sqrt{14 + 6\sqrt{5}}}. \quad (10)$$

Daher ist:

$$V = \frac{64a^3(15 + 7\sqrt{5})}{4 \cdot (14 + 6\sqrt{5}) \sqrt{14 + 6\sqrt{5}}} = \frac{8a^3(30 + 14\sqrt{5})}{72 + 32\sqrt{5}}. \quad (11)$$

Nach gehöriger Kürzung ergibt sich:

$$= \frac{15 + 7\sqrt{5}}{(7 + 3\sqrt{5})(\sqrt{14 + 6\sqrt{5}})} = \frac{15 + 7\sqrt{5}}{36 + 16\sqrt{5}},$$

$$\text{oder} \quad (94 + 42\sqrt{5})(14 + 6\sqrt{5}) = 2576 + 1152\sqrt{5} \quad \text{oder} \\ 2576 + 1152\sqrt{5} = 2576 + 1152\sqrt{5},$$

womit die Identität der Gleichung  $V = V_{\pi} \left( n = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \right)$  bewiesen ist.

Für die Berechnung der Oberfläche unseres Körpers gilt folgende Gleichung:

$O_{\pi} = 12F$ , wenn  $F$  der Flächeninhalt eines Fünfeckes ist.

$$F = DEG + 2EGF.$$

$$F = \frac{a(n-1)}{n} \cdot \frac{a}{n} \sqrt{n^2 + 1} + 2EGF. \quad (1)$$

$$EGF = \sqrt{\frac{a^2}{n^2} (n-1)^2 + \frac{a^2}{n^2} (n^3 + 1)} \cdot \frac{\sigma}{2}. \quad (2)$$

$$2EGF = \frac{a\sigma}{n} \sqrt{2n^2 - 2n + 2}. \quad (3)$$

1) Vergl. Lehrbuch der Geometrie von Dr. E. Heis und Th. J. Eschweiler, II. Theil, Köln 1884, S. 423 ff.

Im rechtwinkligen sphärischen Dreiecke  $MNP$  ist  $M = 90^\circ$ ,  $r = 90^\circ + \varphi$  und  $N$  bekannt.

$$\varphi \text{ ist gegeben durch } \frac{1}{n^2} = \frac{1}{n} = \tan \varphi. \quad (4)$$

ferner ist  $\cos N$  gegeben durch

$$-\frac{\frac{1}{na^2}}{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{n^2a^2}} = -\frac{n}{n^2 + 1}. \quad (5)$$

Aus dem sphärischen Dreiecke folgt:

$$\tan r = \sin p \tan N, \text{ oder}$$

$$\tan (r + 90^\circ) = \sin p \tan N = -\cotg \varphi = -n. \quad (6)$$

Ferner ist:

$$\sin p = \frac{-n}{\tan N} = \frac{-n}{\frac{1}{n^2 + n^2 + 1}} = \frac{-n^2}{1 + n^2 + 1}$$

und

$$\tan p = \frac{n^2}{1 + n^2 + 1}. \quad (7)$$

$$\text{Ferner ist: } \begin{matrix} x \\ y \end{matrix} = \tan q = \frac{n - 1}{1 + n^2 + 1}. \quad (8)$$

Endlich ist

$$\sigma = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{2} \tan (p - q), \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{a}{2n} \sqrt{2n^2 - 2n + 2} \left( \frac{\tan p - \tan q}{1 + \tan p \tan q} \right) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{Daher ist } \sigma &= \frac{a \sqrt{2n^2 - 2n + 2} \left( \frac{n^2}{1 + n^2 + 1} - \frac{n - 1}{1 + n^2 + 1} \right)}{2n \left( 1 + \frac{n^2(n - 1)}{n^2 + 1} \right)} \\ &= \sigma = \frac{a \sqrt{2} \sqrt{n^2 - n + 1} \cdot 1 \cdot n^2 + 1}{2n \cdot (n + 1)}. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} 2EGF &= \frac{a \sqrt{2} \sqrt{n^2 - n + 1} \cdot a \sqrt{2} \sqrt{n^2 - n + 1} \cdot \sqrt{n^2 + 1}}{n \cdot 2n \cdot (n + 1)} \\ &= 2EGF = \frac{a^2(n^2 - n + 1) \sqrt{n^2 + 1}}{n^2(n + 1)}. \end{aligned} \quad (12)$$

4) Nach einer bekannten Regel ist

$$\cos N = -\frac{\frac{1}{aa_1} + \frac{1}{bb_1} + \frac{1}{cc_1}}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{a_1^2} + \frac{1}{b_1^2} + \frac{1}{c_1^2}}}$$

wenn  $a, b, c, a_1, b_1, c_1$  Parameter zweier Flächen sind.

$$\begin{aligned} \text{Folglich ist } F &= \frac{a^2(n-1)\sqrt{n^2+1}}{n^2} + \frac{a^2(n^2-n+1)\sqrt{n^2+1}}{n^2(n+1)} = \\ &= F = \frac{a^2}{n^2} \left( \frac{n(2n-1)\sqrt{n^2+1}}{n+1} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\text{und} \quad O_\pi = 12a^2 \left( \frac{(2n-1)\sqrt{n^2+1}}{n(n+1)} \right). \quad (14)$$

## Discussion der Formel.

Für  $n = 1$  wird  $O_{\pi(n=1)} = O_{rh}$ .

Es ist  $O_{\pi(n=1)} = 12a^2 \left( \frac{1 \cdot \sqrt{2}}{1 \cdot 2} \right) = 6a^2\sqrt{2} = O_{rh}$ .

Für  $n = \infty$  wird  $O_{\pi(n=\infty)} = O_w$ .

Es ist  $O_{\pi(n=\infty)} = 12a^2 \left( \frac{2n \cdot n}{n \cdot n} \right) = 24a^2 = O_w$ .

Für  $n = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$  wird  $O_\pi \left( n = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \right) = \frac{6a^2\sqrt{10}\sqrt{5+\sqrt{5}}}{2+\sqrt{5}} = O$ ,

d. i. die Oberfläche des stereometrischen Pentagondodekaëders.

Bezeichne ich die Fünfecksseite eines regelmässigen (stereometrischen) Pentagondodekaëders mit  $s$ , so ist dessen Oberfläche <sup>1)</sup>

$$O = 3s^2\sqrt{25+10\sqrt{5}} \quad \text{und} \quad s = \frac{4a}{\sqrt{14+6\sqrt{5}}},$$

$$\text{daher} \quad O = \frac{16 \cdot 3a^2}{14+6\sqrt{5}} \cdot \sqrt{25+10\sqrt{5}}.$$

Da  $O = O_\pi \left( n = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \right)$  sein muss, so ist

$$\frac{24a^2\sqrt{10}\sqrt{2,5+\sqrt{5}}}{7+3\sqrt{5}} = \frac{6a^2\sqrt{10}\sqrt{5+\sqrt{5}}}{2+\sqrt{5}} \quad \text{oder}$$

$$\frac{16 \cdot (2,5+\sqrt{5})}{94+42\sqrt{5}} = \frac{5+\sqrt{5}}{9+4\sqrt{5}},$$

$$\begin{aligned} (40+16\sqrt{5})(9+4\sqrt{5}) &= (94+42\sqrt{5})(5+\sqrt{5}) = \\ 360+144\sqrt{5}+160\sqrt{5}+320 &= 470+210\sqrt{5}+94\sqrt{5}+210 = \\ &= 680+304\sqrt{5} = 680+304\sqrt{5}, \end{aligned}$$

womit die Identität der Gleichung

$$O = O_\pi \left( n = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \right) \quad \text{bewiesen ist.}$$

1) Vergl. die Fussnote auf S. 246.

## XII. Ueber den Aragonit von Úrvölgy (Herrengrund).

Von

G. Melczer in Budapest.

(Hierzu Taf. IV und 45 Textfiguren.)

Inhalt:	Seite
Häufige Formen und Axenverhältniss . . . . .	250
Andere Formen . . . . .	253
Zwillingsgesetz . . . . .	255
Art der Verwachsung . . . . .	256
Brechungsexponenten . . . . .	260

Der bekannte schöne Aragonit von Úrvölgy<sup>1)</sup> (Com. Zólyom, Ungarn) ist schon öfter Gegenstand krystallographischer Untersuchung gewesen, und zwar hat Sénarmont<sup>2)</sup> auf optischem Wege und Leydolt<sup>3)</sup> durch Aetzen den oft complicirten Zwillingsbau dieser und anderer Aragonite studirt Schrauf<sup>4)</sup> giebt einige Formen an und zeichnet zwei Zwillingskrystalle, Goldschmidt<sup>5)</sup> hat sein specifisches Gewicht bestimmt, vom Rath<sup>6)</sup> hat die orientirte Stellung der durch Zersetzung der grossen Krystalle hervorgegangenen und auf ihnen aufsitzenden kleinen Kalkspathkrystalle beschrieben, schliesslich hat in neuester Zeit Westhoff<sup>7)</sup> unter anderen auch Aragonitkrystalle von Úrvölgy geätzt und die Resultate kurz erwähnt.

All die genannten Forscher behandeln jedoch den Aragonit von Úrvölgy ziemlich kurz, im Anschluss an andere, eingehender untersuchte Vorkommen,

1) Eine gute Abbildung einer úrvölgyer Aragonitstufe nebst Beschreibung giebt Baumhauer in seinem bekannten populären Werke »Das Reich der Krystalle«, S. 270, 272.

2) Ann. Chim. Phys. 1854, 41, 60.

3) Sitzungsber. Akad. Wien 1856, 19, 40.

4) Ebenda 1870, 62 (2), 784.

5) Annal. d. k. k. naturhist. Hofmuseums Wien 1, 428.

6) Neues Jahrb. f. Min. etc. 1860, 573.

7) Untersuchungen über die Krystallstruktur der Glieder der Aragonitgruppe. Inaug.-Dissert. Univ. Freiburg (Schweiz) 1899, 38. Ref. diese Zeitschr. 35, 488.

und darum theile ich im Folgenden zur Ergänzung der bisherigen Kenntniss über dieses Vorkommen die Resultate eigener Untersuchungen mit. Diese beziehen sich auf die Formen, das Axenverhältniss, auf das Zwillingsgesetz und die Zwillingbildungen und auf die Lichtbrechungsverhältnisse für mehrere Farben. Einen Theil des Materials verdanke ich Herrn Chefgeologen Dr. F. Schafarzik, Herrn Dr. S. Bothár, Arzt in Besztercebánya und Herrn S. Stubner, Bürgerschullehrer in Galgócz, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank ausspreche, sowie Herrn Prof. Dr. A. Krenner, mit dessen Erlaubniss ich die Untersuchung im mineralogischen Institut der Universität ausführte.

Ich habe an vielen Krystallen auch Aetzversuche angestellt, werde jedoch deren Resultate demnächst in dieser Zeitschrift getrennt veröffentlichen. Vorläufig sei nur erwähnt, dass der Aragonit nach den Aetzfiguren, so wie bisher meist angenommen wird, der holoëdrischen Klasse des rhombischen Systems angehört.

**Häufige Formen und Axenverhältniss.** Die grosse Mehrzahl der ürvölgyer Aragonitkrystalle bilden bekanntlich die hexagonalen Prismen ähnliche Zwillingskrystalle, aber es finden sich, besonders unter den kleinsten Krystallen, auch einfache. Bezüglich der Formen stimmen die einfachen Krystalle mit den Zwillingskrystallen überein; es treten an beiden mit gut entwickelten Flächen nur folgende einfache Formen auf:

Form	Ausbildung
$c\{001\}$	Ist in der Richtung der Brachyaxe immer fein gestreift. An den kleineren Krystallen ist diese Streifung so fein, dass sie auf die Genauigkeit der Messung keinen Einfluss hat.
$m\{110\}$	Mit glänzenden, ausgezeichnet reflectirenden Flächen. In der Nähe der stumpfen Prismenkanten horizontal gestreift.
$n\{122\}$	} Mit kleinen, aber glänzenden, gut reflectirenden Flächen.
$s\{121\}$	
$p\{111\}$	} Mit sehr schmalen Flächen. Sind relativ selten.
$o\{112\}$	
$x\{012\}$	Habe ich nur an einem Krystalle mit sehr schmalen Flächen gefunden.
$k\{011\}$	Mit gut entwickelten Flächen. Häufig. Oft mit $v\{031\}$ alternirend (s. Fig. 5—10, Taf. IV).
$l\{032\}$	} Mit schmalen, aber guten Flächen.
$i\{021\}$	
$v\{031\}$	Noch häufiger, als $k\{011\}$ . Oft in Alternation mit den Flächen von $k\{011\}$ und $s\{121\}$ (s. Fig. 7—10, Taf. IV).
$b\{010\}$	Selten gut ausgebildet. Meist durch sehr steile Brachydomen vertreten.

Zur Bestimmung des Axenverhältnisses habe ich 14 kleine ( $\frac{1}{2}$ —2 mm)



einfache Krystalle gemessen (in Fig. 4 und 2, Taf. IV, sind zwei einigermaßen abweichende Typen dieser einfachen Krystalle wiedergegeben). Ich habe einfache gewählt, einestheils, weil diese die kleinsten sind, anderentheils, weil man bei solchen nicht befürchten muss, dass die Lage der Flächen in Folge der Zwillingsbildung eine gestörte ist. Von der richtigen Lage der Basis habe ich mich überzeugt.

Kr.:	<i>mm</i>	<i>ck</i>	<i>cv</i>
1.	63°43' 30"	35°48' 30"	65°42' 45"
	63 45 30		65 7 30
2.	—	35 45 45	65 40 30
		35 47 15	
3.	63 43 15	—	—
	63 45 0		
4.	63 42 45	35 49 0	65 42 15
			65 8 0
5.	—	35 50 30	—
6.	63 47 15	35 49 15	65 42 0
	63 47 0		
7.	63 42 30	35 47 45	—
	63 45 15		
8.	63 45 0	—	—
	63 44 30		
	63 44 0		
9.	63 44 15	35 44 30	65 44 0
	63 46 0		65 40 45
			65 40 0
10.	63 44 0	35 44 0	65 42 15
	63 44 0		
11.	63 43 15	35 44 0	—
		35 47 0	
12.	—	35 48 15	—
13.	—	35 47 30	65 40 15
		35 47 0	
14.	63 43 45	35 48 0	65 40 30
Mittel:	63°44' 30" ± 1'	35°47' 15" ± 1½'	65°40' 30" ± 1½'

Woraus folgt:

$$a : b : c = 0,6217 \pm 0,0002 : 1 : 0,7207 \pm 0,0002.$$

In folgender Tabelle habe ich die für Aragonit verschiedener Fundorte bisher aufgestellten Axenverhältnisse zusammengestellt:

$a : b : c$	Beobachter	Bemerkung
0,6229 : 1 : 0,7208	Miller <sup>1)</sup>	Aus seinen Grundwerthen berechnet. Wurde von Zepharovich <sup>2)</sup> für den hüttenberger und eisenerzer Aragonit acceptirt.
0,6224 : 1 : 0,7206	Kokscharow <sup>3)</sup>	Messung an sieben biliner Krystallen.
0,6228 : 1 : 0,7204	Beckenkamp <sup>4)</sup>	Ebenfalls laut Messung an biliner Krystallen.
0,6223 : 1 : 0,7212	Buchrucker <sup>5)</sup>	Aragonit vom Leogang. Aus den besten Messungen an 22 Krystallen.
0,6227 : 1 : 0,7207	Negri <sup>6)</sup>	Aragonit von Mt. Ramazzo. Messungen an 45 Krystallen (202 Winkel).
0,6225 : 1 : 0,7203	Zimányi <sup>7)</sup>	Aragonit von Dognácska. Aus seinen mitgetheilten Winkeln ( $kk$ , $kb$ , $mm$ und $mb$ ) berechnet.
0,6217 : 1 : 0,7207	Melczer	Messung an 44 Krystallen von Úrvölgy.

Ausser diesen Autoren hat noch Stöber<sup>8)</sup> ein Axenverhältniss für den Aragonit von Markirch und Framont aufgestellt; dieses habe ich jedoch hier nicht aufgenommen, weil es aus Messungen von nur einem Krystall hergeleitet ist und wohl deshalb auch ein wenig abweicht.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die  $a$ -Axe des úrvölgyer Aragonit entschieden etwas kürzer ist, als die der übrigen, es ist jedoch an der Sicherheit ihrer Bestimmung nicht zu zweifeln, da die Krystalle ihrer prismatischen Ausbildung wegen eben zu dieser Bestimmung sehr geeignet sind und da ich — wie gesagt — kleine, einfache Krystalle gemessen habe. Es kommen eben solche Unterschiede an Mineralien verschiedener Fundorte vor.

In einer Arbeit Beckenkamp's<sup>9)</sup> findet man folgende Bemerkung: »Die Angaben des Axenverhältnisses für den Aragonit bei den einzelnen Autoren (sind) ausserordentlich verschieden. Alle diese sollen beseitigt und durch das Axenverhältniss 0,62280 : 1 : 0,72036 ersetzt werden.« Aus der Tabelle sieht man wohl das Gegentheil; die Resultate der einzelnen Forscher differiren recht wenig, so dass man den Aragonit zu den wenigen Mineralien

1) Mineralogy 4852, 567.

2) Sitzungsber. d. Akad. Wien 4875, 71 (1), 253.

3) Mat. Min. Russl. 6, 264.

4) Diese Zeitschr. 19, 243.

5) Ebenda 19, 440.

6) Rivista di min. 4896, 15, 65. Ref. diese Zeitschr. 30, 493.

7) Diese Zeitschr. 31, 353.

8) Mitth. d. geol. Landesanst. von Els.-Lothr. 4898, 4, 443. Ref. diese Zeitschr. 27, 532.

9) Diese Zeitschr. 32, 43.

rechnen kann, deren Axenverhältniss genau bestimmt ist, so dass man es für den Aragonit im Allgemeinen sogar mit vier Decimalen mittheilen kann, während man für die meisten Mineralien das allgemeine Axenverhältniss mit einer grösseren Genauigkeit als drei Decimalen nicht angeben kann.

Das Mittel ist hier, wenn man auf die Bestimmung der  $a$ -Axe des úrvölgyer Aragonit ein doppeltes Gewicht legt:

$$0,6224 : 1 : 0,7206,$$

also das Axenverhältniss von Kokscharow, welches auch bis jetzt in den neueren Handbüchern meist angegeben wird.

Die an den erwähnten Formen des úrvölgyer Aragonit gemessenen und aus seinem Axenverhältniss berechneten Winkel sind folgende:

	Gemessen:	Kr.:	$n$	$\pm d^1)$	Berechnet:
$mm = (110) : (1\bar{1}0) =$	$63^\circ 44\frac{1}{2}'$	10	18	1'	$63^\circ 44' 18''$
$mb = (110) : (010)$	$58\ 40\frac{1}{2}$	1	1	—	58 7 51
$cn = (001) : (122)$	$42\ 46\frac{1}{2}$	1	1	—	42 45 52
$mn = (110) : (122)$	$50\ 13$	1	1	—	50 9 11
$cs = (001) : (121)$	$61\ 34\frac{1}{2}$	2	2	$1\frac{1}{2}$	61 36 12
$cp = (001) : (111)$	$53\ 45\frac{1}{2}$	2	2	$1\frac{1}{2}$	53 46 25
$co = (001) : (112)$	$34\ 20$	1	1	—	34 18 50
$cx = (001) : (012)$	$19\ 48$	1	1	—	19 49 0
$ck = (001) : (011)$	$35\ 47\frac{1}{2}$	12	15	$1\frac{1}{2}$	35 46 49
$cl = (001) : (032)$	$47\ 13\frac{3}{4}$	4	4	$2\frac{1}{4}$	47 13 49
$ci = (001) : (021)$	$55\ 15$	9	10	$1\frac{3}{4}$	55 14 54
$cv = (001) : (031)$	$65\ 40\frac{1}{2}$	8	14	$1\frac{1}{2}$	65 40 44
$cb = (001) : (010)$	$89\ 55$	1	1	—	90 0 0

**Andere Formen.** Ausser den erwähnten Formen habe ich in der Prismenzone an einem Krystall als feine Streifen folgende vier Formen gefunden:

$$\begin{aligned} &\{20.21.0\} \\ &\{13.14.0\} \\ &\{540\} \\ &\{970\}, \end{aligned}$$

von welchen die ersten zwei als vicinale Formen des  $m\{110\}$  zu betrachten sind; die letzteren zwei halte ich wegen ihrer einfachen Indices und weil die gemessenen Winkel mit den berechneten genügend übereinstimmen, als sicher.

<sup>1)</sup> Mitteldifferenz der einzelnen Messungen vom Mittel. Bezüglich dieses Werthes siehe meine Arbeit über Hämatit in dieser Zeitschr. 87, 589.

	Gemessen:	Berechnet:
(110):(20.21.0) =	1°40 $\frac{1}{2}$ '	1°46' 0"
(110):(13.14.0)	1 53	1 56 3
(110):(540)	5 25 $\frac{1}{2}$	5 25 34
(110):(970)	5 56 $\frac{1}{2}$	6 3 48

Prismen kommen bekanntlich am Aragonit ausser dem gewöhnlichen ersten Prisma sehr selten vor; bis jetzt wurden blos zwei sicher bestimmt: {430} (Negri) und {570} (Stöber und Negri). Zepharovich führt auch einige an, aber Goldschmidt zählt sie mit Recht zu den unsicheren Formen, weil man aus den gemessenen Winkeln einfachere berechnen kann und Zepharovich selbst sagt, dass sie nicht gut messbar waren. Buchrucker führt als wahrscheinliche Form noch {850} an, jedoch zwischen deren gemessenen und berechneten Winkeln ist die Differenz 44'.

In der Zone der Brachydomen ist das Brachypinakoid, wie gesagt, meist durch steile Domen vertreten, welche mit einander und mit den oben-erwähnten häufigeren Domen oft alterniren. An sieben, theils einfachen, theils Zwillingsskrystallen, an welchen die erwähnte Alternation gröber ist, habe ich die in der Zone gelegenen besseren Reflexe eingestellt, abgesehen von solchen Parteen, wo die Alternation so fein ist, dass sie zu Interferenzreflexen führt. Auf diese Art resultirten 22 Formen, deren grosse Mehrzahl natürlich nicht als sicher bestimmt gelten kann, da in den meisten Fällen wegen der Alternation die den Reflexen entsprechenden Flächen nicht mit Sicherheit erkennbar waren. Diejenigen Formen, welche besseren Reflexen entsprechen und relativ einfachere Parameter haben und deren gemessene und berechnete Winkel gut stimmen, habe ich in der Tabelle mit \* bezeichnet. Aus der Tabelle sieht man, dass sich die Formen hauptsächlich um  $i\{021\}$ ,  $v\{031\}$  und  $Q\{0.21.1\}$  häufen; die letzteren vertreten  $b\{010\}$ .

	Gemessen:	Kr.:	n	$\pm d$	Berechnet:
(001):(0.11.10) =	38°30'	1	1	—	38°24' 23"
(001):(076)	40 43	1	1	—	40 3 28
(001):(0.11.9)	41 20	1	1	—	41 22 34
(001):(0.11.8)	44 39 $\frac{1}{2}$	1	1	—	44 44 27
(001):(0.19.11)	51 19	1	1	—	51 13 29
(001):(0.11.6)*	52 50 $\frac{1}{2}$	1	1	—	52 52 48
(001):(0.15.8)*	53 29	1	1	—	53 29 52
(001):(0.23.10)	58 56	1	1	—	58 53 54
(001):(0.23.9)	61 28 $\frac{1}{2}$	1	1	—	61 30 1
(001):(0.16.5)*	66 36 $\frac{1}{2}$	1	1	—	66 33 29
(001):(0.23.7)	67 4	1	1	—	67 6 24
(001):(0.17.2)*	80 47	1	1	—	80 43 44
(001): $\lambda$ (094)*	81 19	1	1	—	81 14 8

	Gemessen:	Kr.:	$n$	$\pm d$	Berechnet:
(004): $F(0.11.1) =$	82° 43'	1	2	2'	82° 48' 39"
(004): (0.14.1)	84 44½	1	1	—	84 20 24
(004): $\mu(0.16.1)^*$	85 3	1	1	—	85 2 37
(004): $K(0.17.1)^*$	85 23½	1	1	—	85 20 2
(004): $P(0.19.1)^*$	85 50¾	3	3	½	85 49 23
(004): $Q(0.21.1)^*$	86 13	4	4	3	86 13 11
(004): (0.23.1)	86 36	1	2	1½	86 32 52
(004): (0.25.1)	86 50½	1	2	2	86 49 24

Ausser den mit Buchstaben bezeichneten Formen ist noch {0.17.2} durch Stöber am Aragonit bekannt geworden.

**Zwillingsgesetz.** Die überwiegende Mehrzahl der úrvölgyer Aragonitkrystalle sind, wie erwähnt, Zwillinge. Dass das Zwillingsgesetz das für Aragonit gewöhnliche, schon durch Haüy bekannte ist, davon überzeugte ich mich durch die Messung der feinen Streifung auf der gemeinsamen Basisfläche mit dem Mikroskop; ferner kann man mit dem Goniometer gut sehen, dass die gegenüberliegenden  $m$ -Flächen der in Zwillingsstellung befindlichen Individuen mit der Basis in eine Zone fallen, und ferner fallen die nebeneinander liegenden  $m$ -Flächen der Zwillingeindividuen auch wirklich in eine Ebene (manchmal bis auf ¼' genau). Es seien übrigens hier noch folgende Zwillingswinkel mitgeteilt:

	Gemessen:	Kr.:	$n$	$\pm d$	Berechnet:
$mm = (110):(110) =$	52° 28½' 1)	5	9	2½'	52° 34' 24"
$kk = (011):(011)$	36 4	5	5	2	35 57 42

Da der Aragonit nicht hemiëdrisch oder hemimorph ist, müssen seine nach den Prismenflächen gebildeten Zwillinge noch zu den Normalebenen der Prismen symmetrisch sein<sup>2)</sup>, und somit kann man das Zwillingsgesetz auf zweierlei Art ausdrücken. Letztere Normalebenen entsprechen jedoch hier nicht krystallographisch wahrscheinlichen Flächen (der Normalebene zu (110) kommen die Indices {12.34.0} zu) und somit kann man sie nur »Normalebenen der Prismenflächen, parallel den Prismenkanten« nennen. Die zwei gleichbedeutenden Ausdrücke für das Zwillingsgesetz des Aragonit sind also: 1) Zwillingsebenen die Prismenflächen, Zwillingssachsen deren Normalen; 2) Zwillingsebenen die zu den Prismenflächen normalen und [004] parallelen Ebenen, Zwillingssachsen parallel den Prismenflächen, normal zu [004]. Für cyklische Gruppierungen um den spitzen Prismenwinkel passt besser der erste Ausdruck, der letztere dagegen, wenn sich die Krystalle um den stumpfen Prismenwinkel gruppiert haben.

1) Beste Werthe: 52° 34', 52° 30½' und 52° 32'.

2) Vergl. Liebisch, Grundriss d. phys. Kryst. S. 74.

**Art der Zwillingungsverwachsung.** Bei ein und demselben Zwillingsgesetze können die Zwillinge bekanntlich entweder Juxtapositions- oder Penetrationszwillinge sein. Ich habe es für nothwendig gehalten, den úrvölgyer Aragonit auch in dieser Hinsicht zu untersuchen, da es wohl bei vielen Mineralien nicht genügend (durch Messungen) bewiesen ist, welcher Fall vorliegt resp. häufig ist. So werden z. B. die pseudohexagonalen Zwillinge des Chrysoberyll in den Lehrbüchern als Penetrationsdrillinge bezeichnet, und sie sind es nicht; an ceyloner Krystallen habe ich durch Messung der Streifung der gemeinsamen Basisfläche bewiesen, dass dieselben, also sehr wahrscheinlich auch die bekannten Alexandrite, Juxtapositionszwillinge von sechs Individuen sind, und in neuester Zeit hat Liffa<sup>1)</sup> dies auch an günstiger ausgebildetem Material auch durch goniometrische Messung bestätigt.

In Bezug auf die Zwillingungsverwachsungen hat sich mit dem Aragonit von Úrvölgy noch am ausführlichsten Leydolt beschäftigt<sup>2)</sup> und theilt auch mehrere durch die Aetzmethode entzifferte Zwillingungsverwachsungen mit, theils in schematischen, theils in nach dem Mikroskop gezeichneten detaillirten Figuren; durch gemessene Winkel bestätigt er jedoch die Art der Verwachsungen nicht. Wahrscheinlich auf Grund seiner Beobachtungen sagt dann Schrauf<sup>3)</sup>, dass beim Aragonit von Úrvölgy sowohl Penetration als auch Juxtaposition mehrfach mit einander wechselt. Er zeichnet zwei Zwillingsskrystalle. Beide sind in den Fig. 3 und 4, Taf. IV reproducirt; am ersten stossen die Flächen rechts und links unter einem einspringenden Winkel (nach Schrauf  $41^{\circ}30'$ ), am anderen unter demselben aber auspringenden Winkel zusammen (dieser zweite Krystall entspricht dem Schema f auf folg. Seite); den ersteren Zwilling bezeichnet er als Penetrations-, den letzteren als Juxtapositionszwilling. Zwillinge der letzteren Art zeichnet auch Sénarmont<sup>4)</sup> von Molina und Bastennes, er bezeichnet sie als Sechslinge.

Sénarmont hat in seiner Aragonitarbeit die Krystalle als Zwillinge, Drillinge u. s. w. bezeichnet, je nach der Anzahl der auf optischem Wege unterscheidbaren Partikelchen. Leydolt fand, dass die einzelnen Individuen auch über die Zwillingsgrenze in grösseren oder kleineren Partikeln fortsetzen, dass also partiale Penetration sehr häufig ist. Die Mannigfaltigkeit ist in dieser Beziehung so gross, dass sogar die obere und untere Seite von nach der Basis geschliffenen Platten mehr oder weniger verschieden ist. Dass sich diese Beobachtung Leydolt's auch auf die Zwillinge von Úrvölgy bezieht, davon kann man sich leicht überzeugen. Sénarmont's

1) Diese Zeitschr. 36, 615.

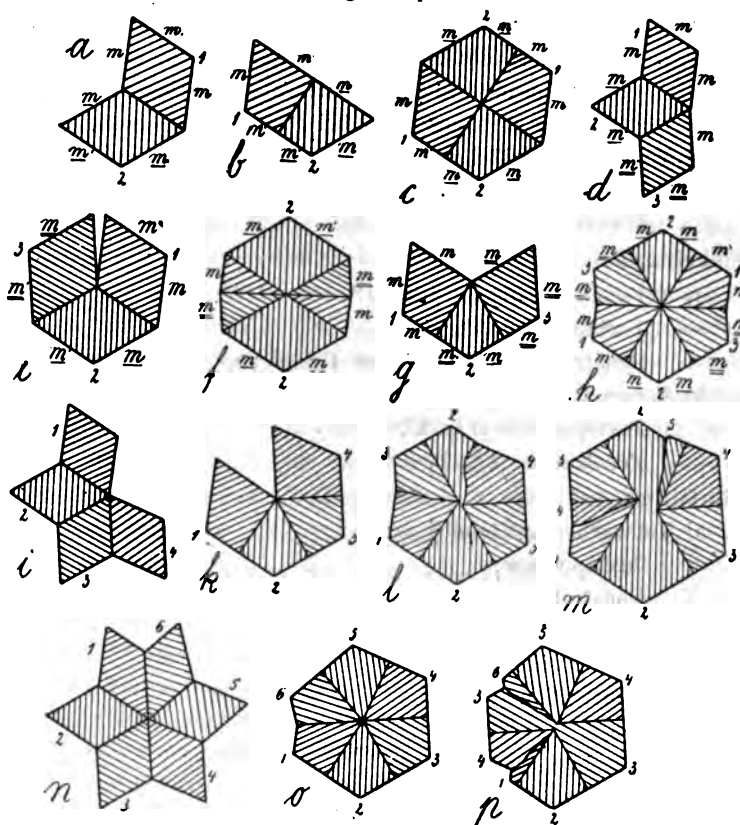
2) Sitz.-Ber. Akad. Wien 1856, 19, 40.

3) Ebenda 1870, 62 (2), 734.

4) Ann. Chim. Phys. 1854, 41, 60.

Art der Bezeichnung ist somit fallen zu lassen, denn wollte man ihr folgen, so müsste man einen Zwilling in seinem oberen Theile z. B. als Drilling, in seinem unteren vielleicht als Vierling oder Fünfling bezeichnen. Man muss also Partikeln derselben Stellung, auch wenn sie räumlich getrennt sind, als ein Individuum bezeichnen, wie es schon Leydolt that. Es bleibt dann zu unterscheiden, ob die Individuen mit den Prismenflächen oder mit den in die Prismenzone gehörenden Normalebenen derselben verwachsen sind, ferner ob sie sich um den spitzen oder um den stumpfen Prismenwinkel gruppieren, endlich ob nur Juxtaposition, oder auch Penetration vorliegt. Indem man diese Gesichtspunkte vor Augen hält, kann

Fig. a — p.



man zum leichteren Verständniss des úrvölgyer und anderer Aragonit-zwillinge folgende Schemata ableiten, von denen die meisten in beistehenden Figuren (a — p) dargestellt sind <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Leydolt giebt in seiner erwähnten Arbeit auch Schemata, doch nicht nach obigen Gesichtspunkten gruppiert, sondern mehr nach den Einzelheiten der Ausbildung

Zwei Individuen (Zwillinge im engeren Sinne).

- a) Verwachungsfläche  $\parallel m$ :  
Juxtaposition (Fig. a),  
Penetration (Krystall mit Zwillingslamelle).
- b) Verwachungsfläche  $\perp m$ :  
Juxtaposition (Fig. b),  
Penetration (Fig. c).

Drillinge.

- a) Verwachungsfläche  $\parallel m$ :  
Juxtaposition um den spitzen Prismenwinkel (Fig. d),  
Juxtaposition um den stumpfen Prismenwinkel (Fig. e),  
Penetration (Fig. f). Dies ist der mehrfach benannte Fall (vergl. S. 256). Vergleicht man Fig. e mit Fig. f, so ist der Zusammenhang in die Augen springend. Penetration könnte übrigens auch bei Fig. d vorkommen.
- b) Verwachungsfläche  $\perp m$ :  
Juxtaposition (Fig. g),  
Penetration (Fig. h).

Vierlinge.

- a) Verwachungsfläche  $\parallel m$ .  
Juxtaposition (Fig. i),  
Penetration. Wie bei den Drillingen.
- b) Verwachungsfläche  $\perp m$ :  
Juxtaposition (Fig. k),  
Penetration (Fig. l).

Fünflinge.

- a) Verwachungsfläche  $\parallel m$ :  
Juxtaposition,  
Penetration.
- b) Verwachungsfläche  $\perp m$ :  
Juxtaposition,  
Penetration (Fig. m).

Sechslinge.

- a) Verwachungsfläche  $\parallel m$ :  
Juxtaposition (Fig. n),  
Penetration.
- b) Verwachungsfläche  $\perp m$ :  
Juxtaposition (Fig. o),  
Penetration (Fig. p).

gezeichnet. Auch Schrauf's zwei Schemata sind zum Verständniss der Zwillinge wenig geeignet.



Es ist nun die Frage, welche Schemata von den hier aufgeführten den úrvölgyer Zwillingen entsprechen. Nach dem von mir untersuchten Material sind die kleinsten (2—4 mm dicken) meist Zwillinge und Drillinge, und zwar nur selten Juxtapositionszwillinge (Taf. IV, Fig. 5 und 6), meist ist zugleich Penetration von einem, zweien oder allen drei Individuen vorhanden. Beispiele hierfür geben Taf. IV, Fig. 3, 4, 7—10<sup>1)</sup>, doch ist die Ausbildung selten so regelmässig, wie an diesen Krystallen, meist ist der Unterschied in der Grösse der Individuen ein bedeutend grösserer; während einzelne vorherrschen, sind andere nur durch wenig vorspringende kleine Leisten vertreten, so dass in dieser Hinsicht grosse Mannigfaltigkeit herrscht.

Mehr Individuen, als drei habe ich nur bei den grösseren Zwillingen gefunden. Dieselben erreichen oft einen Durchmesser von mehreren Centimetern und unterscheiden sich auch in der Ausbildung von den kleineren; sie bestehen fast nur aus Prismenflächen und Basis; die Domen- und Pyramidenflächen (*k*, *v*, *n*, *s*) sind nur spärlich mit kleinen Flächen vorhanden, oder fehlen ganz. Dass dieselben aus mehr als drei Individuen bestehen, sieht man leicht daran, dass mehr als zwei aufeinanderfallende Prismenflächenpaare je in eine Ebene fallen, sie sind jedoch nicht reine Juxtapositionszwillinge, sondern es ist auch Penetration von zwei bis drei Individuen vorhanden. Sie entsprechen also den Schemata l, m und p (l und p sind der Arbeit Leydolt's entlehnt). Da, wie erwähnt, an diesen grösseren Zwillingsskrystallen die Prismenflächen und die gemeinsame Basis weitaus vorherrschen, so stellen diese Schemata zugleich die Horizontalprojectionen solcher Krystalle vor, und zwar entsprechen l und m vollkommen zweien von mir gemessenen Krystallen (aus der Sammlung des Hrn. Dr. Schafarzik).

Die charakteristischen Zwillingwinkel in der Prismenzone sind (für das Axenverhältniss des úrvölgyer Aragonit)

$$52^{\circ} 34' 24'' \text{ und } 44^{\circ} 42' 54''.$$

Letzterer ist ein einspringender Winkel, nur bei Ausbildung wie Schema f ist er ein ausspringender (s. auch Fig. 4 und 9). Auch bei den Vierlingen — Sechslingen ist im Falle der Penetration einiger Individuen dies der charakteristische einspringende Winkel. (Schema l, m, p), bei reiner Juxtaposition (Schema n) würde ein doppelt so grosser einspringender Winkel entstehen, dies habe ich jedoch nie beobachtet.

Die gemessenen Winkel der Prismenzone an vieren der in Fig. 7—10 dargestellten Zwillingsskrystalle sind:

1) Ich habe in Fig. 5—10, um dieselben nicht zu überladen, nur in der Prismenzone die Flächen der einzelnen Individuen durch Unterstreichen unterschieden. In Fig. 9, welche dem Schema f) entspricht, ist zur leichteren Orientirung auch die Streifung auf der Basisfläche angegeben.

Fig. 7.

$\underline{m} \underline{m}$ (vorn)	63° 36½'
$\underline{m} \underline{m}$ (hinten)	63 58½
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	63 49½
$\underline{m} \underline{m}$ (vorn)	52 20½
$\underline{m} \underline{m}$ (hinten)	0 0

Fig. 8.

$\underline{m} \underline{m}$ (vorn)	63 44
$\underline{m} \underline{m}$ (hinten)	63 38½
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	63 44½
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	63 44½
$\underline{m} \underline{m}$ (vorn)	52 25
$\underline{m} \underline{m}$ (hinten)	52 30½
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	0 0
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	0 13½

Fig. 9.

$\underline{m} \underline{m}$ (vorn)	63° 44'
$\underline{m} \underline{m}$ (hinten)	63 45½
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	63 45½
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	52 32
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	52 25½
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	52 39½
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	44 13½

Fig. 10.

$\underline{m} \underline{m}$ (vorn)	63 31½
$\underline{m} \underline{m}$ (hinten)	63 23
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	63 26
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	63 33
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	63 24
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	52 27½
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	44 0
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	0 22
$\underline{m} \underline{m}$ (rechts)	0 34
$\underline{m} \underline{m}$ (links)	0 25

Schliesslich sind die einspringenden Winkel an einem, dem Schema  $m$  entsprechenden, grossen Krystalle 44° 48' und 43° 40' und der eine messbare Winkel an einem anderen grossen Krystalle (Schema I) 44° 40'.

Es weichen also die Zwillingswinkel von den aus dem Axenverhältnisse berechneten mehr oder weniger ab (am besten stimmen, wie man sieht, die Winkel des in Fig. 8 dargestellten Krystalles), doch solche und noch viel bedeutendere Abweichungen kommen ja bei Zwillingskrystallen immer vor. Ich habe bei keinem der gemessenen Krystalle Differenzen gefunden, aus welchen ein anderes Zwillingsgesetz folgen würde, als das gewöhnliche.

#### Brechungsexponenten.

Da die bisherigen Bestimmungen der Brechungsexponenten des Aragonits, wie es scheint, ausschliesslich an biliner Material ausgeführt worden sind, habe ich es für nothwendig gehalten, die des urvölgger Aragonit für einige Farben zu ermitteln. Zu diesem Zwecke dienten mir einfache kleine Krystalle, von deren Homogenität ich mich vorerst im polarisirten Lichte überzeugte. Als brechende Flächen dienten die Prismenflächen und Domenflächen, nur an einigen benutzte ich eine Domenfläche und die parallel der natürlichen angeschliffene Basisfläche. Als Refractometer diente das gewöhnliche Fuess'sche Goniometer (Nr. II), als Lichtquellen Na-Licht und rechtwinkelige Geissler'sche H-Röhren. Im Folgenden theile ich Mittel

der gemessenen und die daraus berechneten Werthe mit, indem ich bezüglich der Messungsmethode auf eine frühere Arbeit verweise<sup>1)</sup>.

Kr. Nr. 4.

$$\begin{aligned} mm &= 63^\circ 43' 40'' & ii &= 69^\circ 32' 35'' \\ Na \begin{cases} \delta \uparrow &= 43 \ 58 \ 40; \alpha = 1,5296(6) \\ \delta \leftrightarrow &= 64 \ 55 \ 25; \gamma = 1,6853(3) \end{cases} & \delta \begin{cases} \leftrightarrow &= 54 \ 55 \ 0; \alpha = 1,5295(7) \\ \uparrow &= 77 \ 24 \ 20; \beta = 1,6810(4) \end{cases} \\ & & ir &= 59^\circ 44' 45'' \\ & & \delta \uparrow &= 53 \ 57 \ 30; \beta = 1,6809(9). \end{aligned}$$

Kr. Nr. 4.

$$\begin{aligned} mm &= 63^\circ 37' \ 0''^2) & vv &= 49^\circ 39' 15'' \\ \delta \uparrow \begin{cases} H_\alpha &= 43 \ 36 \ 30; \alpha = 1,5273(3) \\ Na &= 43 \ 49 \ 0; \alpha = 1,5293(7) \\ H_\beta &= 44 \ 47 \ 0; \alpha = 1,5339(3) \end{cases} & \delta \leftrightarrow \begin{cases} &= 30 \ 6 \ 30; \alpha = 1,5271(0) \\ &= 30 \ 45 \ 5; \alpha = 1,5293(8) \\ &= 30 \ 32 \ 25; \alpha = 1,5339(7) \end{cases} \\ \delta \leftrightarrow \begin{cases} H_\alpha &= 64 \ 4 \ 50; \gamma = 1,6805(6) \\ Na &= 64 \ 36 \ 30; \gamma = 1,6845(9) \\ H_\beta &= 62 \ 53 \ 0; \gamma = 1,6942(0) \end{cases} & \delta \uparrow \begin{cases} &= 39 \ 49 \ 25; \beta = 1,6763(7) \\ &= 40 \ 5 \ 35; \beta = 1,6803(4) \\ &= 40 \ 42 \ 15; \beta = 1,6893(2) \end{cases} \end{aligned}$$

Kr. Nr. 40.

$$\begin{aligned} ii &= 69^\circ 29' 25'' & ci &= 56^\circ 25' 35'' \\ Na \delta \leftrightarrow &= 54 \ 47 \ 55; \alpha = 1,5293(4) & \delta \uparrow &= 48 \ 46 \ 40; \beta = 1,6803(5) \end{aligned}$$

Kr. Nr. 9.

$$\begin{aligned} mm &= 63^\circ 44' \ 0'' & ii &= 69^\circ 35' 25'' \\ \delta \leftrightarrow \begin{cases} H_\alpha &= 64 \ 48 \ 45; \gamma = 1,6804(4) \\ Na &= 64 \ 48 \ 40; \gamma = 1,6842(6) \\ H_\beta &= 63 \ 5 \ 40; \gamma = 1,6938(6) \end{cases} & \delta \leftrightarrow \begin{cases} &= 54 \ 40 \ 50; \alpha = 1,5272(5) \\ &= 54 \ 57 \ 50; \alpha = 1,5293(7) \\ &= 52 \ 34 \ 55; \alpha = 1,5336(4) \end{cases} \\ & & \delta \uparrow \begin{cases} &= 76 \ 29 \ 55; \beta = 1,6762(3) \\ &= 77 \ 23 \ 40; \beta = 1,6804(8) \\ &= 79 \ 29 \ 20; \beta = 1,6890(0) \end{cases} \end{aligned}$$

Kr. Nr. 42.

$$\begin{aligned} mm &= 63^\circ 46' 40'' \\ Na \begin{cases} \delta \uparrow &= 44 \ 0 \ 45; \alpha = 1,5294(4) \\ \delta \leftrightarrow &= 64 \ 56 \ 0; \gamma = 1,6846(0) \end{cases} \end{aligned}$$

Kr. Nr. 43.

$$\begin{aligned} mm &= 63^\circ 44' 45'' \\ \delta \uparrow \begin{cases} H_\alpha &= 43^\circ 48' 35''; \alpha = 1,5277(9) \\ Na &= 44 \ 0 \ 35; \alpha = 1,5297(4) \\ H_\beta &= 44 \ 29 \ 20; \alpha = 1,5344(0) \end{cases} & \delta \leftrightarrow \begin{cases} &= 64^\circ 23' 30''; \gamma = 1,6808(7) \\ &= 64 \ 54 \ 0; \gamma = 1,6847(3) \\ &= 63 \ 8 \ 40; \gamma = 1,6939(6) \end{cases} \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 85, 574 und 575.

<sup>2)</sup> Die eine Prismenfläche ist eine angeschliffene, daher der etwas abweichende Winkel.

Kr. Nr. 11.

$$\begin{array}{l}
 mm = 63^{\circ} 45' 45'' \qquad \qquad \qquad ck = 35^{\circ} 24' 50'' \\
 \delta \uparrow \left\{ \begin{array}{l} H_{\alpha} = 43 \ 48 \ 55; \alpha = 1,5276(5) \\ Na = 44 \ 4 \ 20; \alpha = 1,5296(7) \\ H_{\beta} = 44 \ 27 \ 55; \alpha = 1,5339(7) \end{array} \right. \quad \delta \uparrow \left\{ \begin{array}{l} = 25 \ 52 \ 0; \beta = 1,6767(4) \\ = 26 \ 4 \ 45; \beta = 1,6807(2) \\ = 26 \ 23 \ 30; \beta = 1,6896(7) \end{array} \right. \\
 \delta \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} H_{\alpha} = 61 \ 26 \ 35; \gamma = 1,6810(0) \\ Na = 61 \ 59 \ 55; \gamma = 1,6852(0) \\ H_{\beta} = 63 \ 42 \ 30; \gamma = 1,6942(2) \end{array} \right.
 \end{array}$$

Die Resultate (auf vier Decimalen gekürzt), sowie die daraus folgenden Grössen der Doppelbrechung habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt, indem ich zugleich die Brechungsexponenten, welche bis auf  $\pm 0,0004$  sicher sind, mit \*, und diejenigen, deren Sicherheit nur  $\pm 0,0003-0,0004$  mit † bezeichnete; die übrigen sind bis auf  $\pm 0,0002$  sicher.

Kr.:	Lichtart:	$\alpha$	$\beta - \alpha$	$\beta$	$\gamma - \beta$	$\gamma$	$\gamma - \alpha$
9.	C	1,5273	0,1489	1,6762†	0,0042	1,6804†	0,1531
	D	1,5294	508	1,6802	41	1,6843†	549
	F	1,5336	554	1,6890	49	1,6939†	603
4.	C	1,5272*	0,1492	1,6764*	0,0042	1,6806	0,1534
	D	1,5294*	509	1,6803*	43	1,6846	552
	F	1,5340	553	1,6893	49	1,6942	602
10.	D	1,5293*	0,1511	1,6804*	—	—	—
12.	D	1,5294*	—	—	—	1,6846	0,1552
13.	C	1,5278*	—	—	—	1,6809*	0,1531
	D	1,5297*	—	—	—	1,6847*	550
	F	1,5344	—	—	—	1,6940	596
11.	C	1,5277*	0,1490	1,6767	0,0043	1,6810	0,1533
	D	1,5297*	510	1,6807	45	1,6852	555
	F	1,5340	557	1,6897	45	1,6942	602
1.	D	1,5296*	0,1514	1,6810*	0,0043	1,6853*	0,1557

Man sieht aus der Tabelle, dass die Differenzen, betreffend die Lichtbrechung, sowie die Doppelbrechung und Dispersion der einzelnen Krystalle einige wenige Einheiten der vierten Decimale betragen; dasselbe ist übrigens auch für den Aragonit von Böhmen der Fall (siehe die Zusammenstellung weiter unten). Für den Aragonit von Ürvölgy kann man als Mittel nehmen:

Lichtart:	$\alpha$	$\beta - \alpha$	$\beta$	$\gamma - \beta$	$\gamma$	$\gamma - \alpha$
C	1,5275	0,1490	1,6765	0,0042	1,6807	0,1532
D	1,5295	510	1,6805	43	1,6848	553
F	1,5340	554	1,6894	47	1,6941	601

Schliesslich theile ich zum Vergleiche noch die bisherigen Bestimmungen

der Brechungsindices des Aragonites mit. Sämmtliche Autoren geben als Fundort Bilin resp. Böhmen an, nur Glazebrook Deutschland, er dürfte jedoch auch biliner Material gemessen haben, da seine Werthe mit den Resultaten der übrigen gut übereinstimmen. Rudberg hat sechs, aus einem Vierling geschnittene Prismen gemessen, jeder hier mitgetheilte Werth ist das Mittel von zwei gut stimmenden Bestimmungen an zwei Prismen. Pulfrich, Danker und Mühlheims bedienten sich der Totalreflexion; die Resultate des Letzteren sind Mittel von an zwei Platten erhaltenen, gut übereinstimmenden Bestimmungen. Offret (d. Ztschr. 21, 294) hat die Brechungsindices des biliner Aragonit auch für höhere Temperaturen bestimmt.

Lichtart:	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Beobachter:
<i>C</i>	1,5282	1,6778	1,6820	Rudberg (Pogg. Ann.
<i>D</i>	1,5304	1,6846	1,6859	1829, 17, 1)
<i>F</i>	1,5348	1,6905	1,6952	
<i>D</i>	1,5304	1,6842	1,6856	Glazebrook (Phil. Transact.
				London 1879, 308)
<i>D</i>	1,5304	1,6845	—	Danker (N. Jahrb. f. Min. etc.
				1885, Beil.-Bd. 4, 241)
<i>Li</i>	1,5272	1,6766	1,6809	Pulfrich (Wied. Ann.
<i>Na</i>	1,5300	1,6846	1,6860	1887, 30, 498)
<i>Tl</i>	1,5325	1,6856	1,6908	
<i>C</i>	1,5279	1,6772	1,6845	Mühlheims
<i>D</i>	1,5300	1,6840	1,6854	(diese Zeitschr. 14, 229)
<i>F</i>	1,5346	1,6900	1,6947	

Lichtart:	$\alpha$		$\beta$		$\gamma$	
	Prisma I	Prisma II	Prisma I	Prisma III	Prisma II	Prisma III
<i>Li</i>	1,52773	1,52774	1,67660	1,67682	1,68408	1,68449
<i>Cd<sub>1</sub></i>	1,52839	1,52836	1,67786	1,67842	1,68232	1,68255
<i>D</i>	1,53002	1,52999	1,68407	1,68424	1,68564	1,68579
<i>Cd<sub>2</sub></i>	1,53199	1,53195	1,68484	1,68510	1,68952	1,68968
<i>Cd<sub>4</sub></i>	1,53342	1,53340	1,68784	1,68784	1,69236	1,69253
<i>Cd<sub>6</sub></i>	1,53502	1,53508	1,68764	1,69097	1,69562	1,69579

Offret, Bull. soc.  
min. 1890, 13, 582

Vergleicht man diese Daten mit den am úrvölgyer Aragonit erhaltenen Resultaten, so sieht man, dass letzterer eine etwas kleinere Lichtbrechung besitzt, als die böhmischen, bezüglich der Doppelbrechung und Dispersion sind jedoch die Differenzen bedeutend kleiner, so dass sie als Beobachtungsfehler angesehen werden könnten. Genaue Bestimmungen an Aragonit anderer Fundorte werden zeigen, ob solche Unterschiede in der Lichtbrechung bei viel grösserer Uebereinstimmung in der Doppelbrechung und Dispersion für den Aragonit im Allgemeinen charakteristisch sind.

Budapest, Mineralogisches Institut der Universität, Januar 1903.

# XIII. Untersuchung einiger künstlich dargestellten Verbindungen.

Von

P. von Sustschinsky in St. Petersburg.

(Hierzu Taf. V und eine Textfigur.)

## 1. Krystallographischer Charakter der Verbindungen

$\text{NaCd}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ .

Prof. N. S. Kurnakow (in St. Petersburg) beschäftigt sich seit einiger Zeit mit der Herstellung und dem Studium der physikalischen Eigenschaften der »gegenseitigen Verbindungen der Metalle« (intrametallische Verbindungen)<sup>1)</sup>; so z. B. sind von ihm bisher erhalten worden: die Amalgame von  $\text{Na}$  und  $\text{K}$ , sowie die Verbindungen  $\text{NaCd}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Pb}$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}$  u. s. w. Prof. Kurnakow schlägt vor, solche Verbindungen im allgemeinen »Metallide« zu nennen, so z. B. die Verbindung  $\text{NaCd}_2$  — Natriumdicadmide,  $\text{NaCd}_3$  — Natriumpentacadmide,  $\text{Na}_2\text{Pb}$  — Dinatriumplumbide, u. s. w. Die Mehrzahl dieser Verbindungen bilden zwar krystallinische Aggregate oder Krystalle, aber die letzteren sind meistens entweder weich oder verändern sich leicht an der Luft. Nur einige davon sind ziemlich beständig, und Prof. Kurnakow hat die Güte gehabt, mir einige zur krystallographischen Untersuchung zu übergeben, und zwar zunächst die Verbindungen  $\text{NaCd}_2$  und  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ .

Da, soviel ich weiss, krystallographische Messungen an diesen Verbindungen bis jetzt nicht publicirt worden sind, so erlaube ich mir die Resultate meiner Messungen hier anzugeben, da auch über ähnliche Verbindungen in krystallographischer Beziehung nicht viel bekannt ist.

1) N. S. Kurnakow, Ueber die gegenseitigen Verbindungen der Metalle. Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1900, 23, 439—462.

**a) Natriumdicadmide  $\text{NaCd}_2$ .**

Dieser Verbindung entspricht, der Analyse nach, wie Kurnakow angiebt (l. c. S. 459), 94,39%  $\text{Cd}$  und folglich 8,64%  $\text{Na}$ ; sie ist in losen Krystallen in der daselbst beschriebenen Weise erhalten. Im frisch bereiteten Zustande, wie die Verbindung mir übergeben wurde, besteht dieselbe aus kleinen (einige mm messenden) Individuen, Stäbchen, Nadelchen u. s. w. von zinnweisser Farbe, die aber nach einigen Tagen in Stahlgrau übergeht. Der Strich ist metallisch schwarz. Die Härte war schwierig zu bestimmen wegen der kleinen Dimensionen der Individuen. Zwischen diesen Stäbchen, Nadelchen u. dergl. bemerkt man kleine (gewöhnlich nicht grösser als 1 mm), wohl ausgebildete Krystalle von oktaëdrischer Form, die, nach der Analyse, identisch mit den Stäbchen und Nadelchen sind. Die Messungen wurden an einem gut ausgebildeten Krystalle mit glänzenden Flächen, aber mit mittelmässigen Reflexen, ausgeführt und ergaben, dass er die Combination von Oktaëder und Rhombendodekaëder, das in schmalen Flächen auftritt, darstellt und den Winkel  $(111):(101) = 35^\circ 43'$  (Mittel aus drei Messungen) aufweist. Die Versuche, andere Krystalle zu messen, waren erfolglos, da die Flächen nicht reflectirten. Die Stäbchen besitzen manchmal eine gut ausgesprochene Kante in der Längsrichtung, die gemessen werden konnte und den Winkel  $70\frac{1}{2}^\circ$  ergab. Diese prismatischen Stäbchen sind also verzerrte Oktaëder.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Das spec. Gewicht der oktaëdrischen Krystalle, wie es mir Herr Kurnakow gütigst mitgetheilt hat, ist  $S_{\frac{20}{40}} = 5,669$ .

Schmelztemperatur =  $395^\circ$  (der höchste Punkt für die verschiedenen Verbindungen von  $\text{Na}$  und  $\text{Cd}$ ; siehe Fig. 2, S. 458 in der citirten Arbeit von Kurnakow).

Interessant ist es, dass, nach den Angaben von Kurnakow (l. c. S. 453), die Verbindung  $\text{KHg}_2$  auch in der Combination von Hexaëder, Oktaëder und Rhombendodekaëder krystallisirt.

**b) Dimagniumstannid  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ .**

Von dieser Verbindung wurde von Kurnakow eine vorläufige Mittheilung in der Sitzung der Abtheilung der Chemie der Russisch. physik.-chemischen Gesellschaft gemacht<sup>1)</sup>.

Diese Verbindung unterscheidet sich von der früher erwähnten erstens dadurch, dass sie an der Luft beständig bleibt und weder Farbe noch Glanz verändert, ferner dadurch, dass sie nicht in einzelnen Individuen oder im Pulver erscheint, sondern Klumpen bildet, die aus einem krystallinischen

<sup>1)</sup> Journal russ. phys.-chem. Ges. 1902, 34, 520 (russ.).

Aggregate von stahlgrauer Farbe, mit einem Stich ins Zinnweiss, bestehen. Dieses Aggregat besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit, und die Spaltungsblättchen zeigen einen starken metallischen Glanz. Eine nähere Untersuchung ergab, dass die Spaltbarkeit eine oktaëdrische ist, und an der Ecke eines von den Stückchen wurden wohl ausgebildete oktaëdrische Krystalle in paralleler Stellung gefunden<sup>1)</sup>. Die Krystalle sind nicht grösser, als 1 mm und geben bei den Messungen gute Reflexe. Es ergab sich der Oktaëderwinkel =  $70^{\circ} 33'$  (Mittel aus 14 Messungen) mit den Grenzen  $70^{\circ} 29' - 70^{\circ} 37'$ . Die Messungen an den Spaltungsstückchen ergaben, dass die Spaltbarkeit nach den Oktaëderflächen geht.

Härte  $3\frac{1}{4}$ .

Strich metallisch grau.

Das spec. Gewicht dieser Verbindung ist nach der Mittheilung von Herrn Kurnakow  $S_{46}^{20} = 3,594$ .

Schmelzpunkt =  $784^{\circ}$ .

Es ist zu bemerken, dass wir über einige Legirungen krystallographische Daten besitzen, z. B. ist in der Arbeit von H. Behrens<sup>2)</sup> unter anderem angegeben, dass die Verbindung  $AgZn$  in dem regulären System zu krystallisiren scheint,  $Ag_4Sn$  hexagonale Structur darstellt, u. s. w.

Mit der Zeit wird es vielleicht möglich sein, eine Reihe von solchen Verbindungen (Metalliden), die bestimmten Typen entsprechen, wie z. B. die von Herrn Kurnakow erhaltene Reihe  $Na_2Hg$ ,  $NaHg_4$ ,  $NaHg_6$  u. a. krystallographisch zu untersuchen und deren morphotrope Beziehungen festzustellen.

## 2. Künstlicher Titanit.

Der künstliche Titanit wurde von Herrn E. van der Bellen (in St. Petersburg) bei der Ausarbeitung einer Methode, »krystallinische Glasuren« auf Porzellan zu erhalten, mittelst Zusammenschmelzen von Titanverbindungen mit  $SiO_2$  und Kalk dargestellt<sup>3)</sup>. Von einer solchen »Schmelze« wurden mir einige Proben zugestellt. In der zum Theil krystallinischen Masse sitzen kleine, deutlich sichtbare Kryställchen, die eben Gegenstand meiner Untersuchung waren.

Ueber die Art und Weise der Darstellung theilt mir Herr van der Bellen Folgendes gütigst mit:

1) Eine Kette solcher Oktaëder sieht derjenigen, welche in dieser Zeitschr. 1879, 8, Taf. XI, Fig. 4 (s. W. C. Brögger, Zwei Hüttenerzeugnisse, ebenda S. 492) abgebildet ist, nämlich den Krystallen der Legirung von Blei und Silber, sehr ähnlich aus.

2) H. Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legirungen. Hamburg und Leipzig 1894. Ref. diese Zeitschr. 1897, 27, 534—537.

3) Siehe E. van der Bellen, Krystallinische Glasur. St. Petersburg 1903. Selbstverlag (russ.).



»Die Ihnen zugestellte krystallinische Masse, welche makroskopisch sichtbare Krystalle enthielt, wurde von mir folgendermassen hergestellt: Es wurde Kreide, gemahlener und gebrannter Quarz, feingemahlener norwegischer Rutil in derartigen Gewichtsverhältnissen genommen, dass das resultirende Salz, falls die oben angeführten Stoffe als reiner kohlensaurer Kalk, reine Kieselsäure und reine Titansäure betrachtet werden, folgende molekulare Zusammensetzung besitzen musste:  $\text{CaO.TiO}_2.\text{SiO}_2$ . Die Materialien wurden sorgfältig innig mit einander vermengt, in einen glühenden Thontiegel geschüttet, und darauf wurde der Tiegel in den Glasschmelzofen eingeführt, wobei die Temperatur im Ofen dem Schmelzpunkte eines Segerkegels 14 — also etwas über 1400° Celsius — entsprach.

»Diese Temperatur genügte vollkommen, um die chemische Reaction einzuleiten und das ganze Gemenge zum Schmelzen zu bringen. Der Tiegel wurde sofort, sobald bemerkt wurde, dass die Menge geschmolzen war, aus dem Ofen genommen, da die dünnflüssige Schmelze die Tiegelwände leicht zerstört und durchbohrt und bei nicht rechtzeitigem Eingreifen Verluste zu verzeichnen waren. Der Tiegel mit der Schmelze wurde sodann abgekühlt. Der Schmelzpunkt der krystallinischen Masse liegt ungefähr bei Segerkegel 12, was einer Temperatur von 1350° Celsius entsprechen kann.«

Das erhaltene Schmelzproduct stellt eine nicht homogene, zum Theil poröse, harte Masse dar, die in verschiedenen Farben: gelblichgrau, bräunlich, u. s. w. gefärbt ist. In verschiedenen Richtungen ist die Masse mit blassgelben Aederchen durchzogen, die stellenweise sich zu nadelförmigen; honiggelben Kryställchen individualisiren. Diese Kryställchen sind im Allgemeinen 2—3 mm gross, nach einer Richtung verlängert, besitzen einen prismatischen Habitus und nehmen manchmal eine Anordnung in sternförmigen Aggregaten an. Einige von diesen prismatischen Kryställchen, wie es mit der Lupe zu sehen ist, besitzen ziemlich glänzende Prismenflächen, deren Winkel an isolirten Krystallen gemessen werden konnte und den Werth  $66^{\circ}25'$  ergab, was dem Prismenwinkel des Titanit (nach der Aufstellung von Des Cloizeaux), entspricht. Gewöhnlich sind aber die Krystalle schlecht ausgebildet und nicht messbar. Stellenweise sind die Krystalle matt und besitzen eine mehr weissliche Farbe. Im Dünnschliffe, der durch die Schmelze in beliebiger Richtung gemacht wurde (die Schmelze ist sehr hart und lässt sich nur schwer schleifen), stellt sich unter dem Mikroskop das Bild in folgender Weise dar: Das Gesichtsfeld ist mit einer bräunlichen, wenig durchsichtigen Substanz erfüllt. In den mehr durchsichtigen Partien des Präparates kann man sehen, dass die Grundmasse der Schmelze aus einer isotropen farblosen Glassubstanz besteht: mit dem Gypsblättchen wird in derselben keine Reaction hervorgerufen.

In dieser glasartigen Substanz sind in grosser Menge farblose Kryställchen vorhanden, mit sehr starker Lichtbrechung und sehr starker

Doppelbrechung (Interferenzfarben höherer Ordnung). Die Umgrenzung dieser Krystalle ist verschieden (s. die Mikrophotographien auf Taf. V, welche von Herrn B. A. Popoff hergestellt wurden, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte): manchmal sind es ziemlich gut begrenzte Rhomben mit dem stumpfen Winkel von ungefähr  $115^\circ$ , manchmal mehr keilförmige Rhomboïde, d. h. mehr nach einer Diagonale gestreckt; diese rhomboïdalen Durchschnitte erinnern sehr an die Durchschnitte des gesteinsbildenden Titanit. Andere Durchschnitte haben wieder eine längliche, säulenförmige Gestalt (siehe Fig. 2) und zeigen stellenweise undeutliche Spaltungsrisse parallel der Längsrichtung. Solche Durchschnitte sind parallel der verticalen Axe getroffen und entsprechen den freisitzenden makroskopisch sichtbaren nadelförmigen Kryställchen, während die rhomboïdalen Durchschnitte senkrecht oder schief zur *c*-Axe getroffene Schnitte dieser Krystalle darstellen. An diesen Durchschnitten sieht man auch zuweilen deutliche Spaltrisse, die parallel der Umgrenzung gehen (Fig. 3). Einige Durchschnitte, deren Zahl gering ist, zeigen endlich eine annähernd quadratische Form mit dem stumpfen Winkel von  $95^\circ$  (Fig. 4). Diese letzteren weisen eine symmetrische Auslöschung zu den Diagonalen des Quadrates auf. Mit Ausnahme einiger rhomboïdaler Durchschnitte, die auch symmetrisch zu den Diagonalen auslöschen und offenbar Schnitte aus der Zone  $(400):(004)$  darstellen, löschen alle anderen Durchschnitte schief aus. In den quadratischen Durchschnitten kann man im convergenten Lichte den Austritt der optischen Axen, mit einem mittelhohen Winkel und mit einer deutlichen starken Dispersion  $\varrho > \nu$  beobachten, wobei die Axenebene parallel der kurzen Diagonale liegt.

Bei genauer Betrachtung der Krystalle unter dem Mikroskop kann man auch einen sehr schwachen Pleochroismus constatiren: von blass-bräunlich bis farblos, wobei die blass-bräunliche Nüance der Richtung *b* entspricht.

Es wurde auch ein Fall der Zwillingsverwachsung in den rhomboïdalen Durchschnitten beobachtet, wobei die Zwillingsgrenze mit der langen Diagonale zusammenfällt.

Das Zeichen der Doppelbrechung ist positiv (+).

Alle diese Eigenschaften sprechen dafür, dass die erhaltenen Krystalle vollständig dem natürlichen Titanit analog sind. An einigen Stellen des Präparates kann man sehen, dass die Titanitindividuen sich zur sphärolithischen Anordnung neigen (Fig. 4), es ist also höchst wahrscheinlich, dass die in Form von »krystallinischer Glasur« auf Porzellan von Herrn van der Bellen erhaltenen sphärolithischen Bildungen dem künstlichen Titanit zugeschrieben werden müssen.

Von den künstlichen Darstellungen des Titanit sind folgende zu er-

wähnen: P. Hautefeuille<sup>1)</sup> hat kleine Krystalle von Titanit durch Schmelzen von drei Theilen  $\text{SiO}_2$  und vier Theilen  $\text{TiO}_2$  mit einem Ueberschuss von  $\text{CaCl}_2$  erhalten. Die Kryställchen, die der Zusammensetzung und dem specifischen Gewicht nach mit dem natürlichen Titanit übereinstimmen, waren nach der  $c$ -Axe verlängert, gerade wie unsere, und zeigten nach den Messungen Hautefeuille's den Prismenwinkel  $66^\circ 30'$  (Mittel aus drei Beobachtungen) d. h. das primäre Prisma.

Ferner wurde der Titanit künstlich von L. Bourgeois<sup>2)</sup> dargestellt durch Zusammenschmelzen derselben Substanzen, mit denen unsere Krystalle erhalten worden sind, nämlich »un mélange à équivalents égaux de chaux, de silice et d'acide titanique«. L. Bourgeois hat keine messbaren Krystalle erhalten, in der Schmelze konnte er aber unter dem Mikroskop schlecht begrenzte Bildungen mit allen optischen Eigenschaften des Sphen constatiren (l. c. S. 45).

Es scheint also, dass die künstlichen Titanitkrystalle wirklich immer nach der  $c$ -Axe (Aufstellung von Des Cloizeaux) verlängerte Prismen darstellen (vergl. auch L. Michel, Sur la reproduction du grenat mélanite et du sphène. Compt. rend. 1892, 115, 834). Das entspricht jedenfalls nicht, wie es schon F. Fouqué und Michel Lévy<sup>3)</sup> bemerkten, dem verbreitetsten Typus der Titanitkrystalle, die in granitischen Gesteinen eingewachsen vorkommen und die bekannte, durch das Vorherrschen von  $\{111\}$  ( $\{123\}$  in Naumann's Stellung) bedingte, »Briefcouvertform« besitzen.

Allein es ist zu bemerken, dass W. C. Brögger in seiner bekannten Arbeit<sup>4)</sup> Titanite aus den südnorwegischen Nephelinsyeniten beschrieben hat, die früher als »Eukolit-Titanit« bekannt wurden und die einen prismatischen, nach der  $c$ -Axe verlängerten Habitus besitzen (l. c. Taf. XXI, Figg. 4, 6, 7, 10), welcher mit dem Habitus unserer künstlichen Krystalle vollständig übereinstimmt.

### 3. Künstlicher Kupferglanz.

In der Sammlung des verstorbenen Akademikers P. W. Jeremejeff fand ich einige Stückchen eines künstlichen metallurgischen Productes mit der Etiquette Jeremejeff's: »künstlicher Kupferglanz«, der angeblich vom Hochofen des Kupferbergwerks Susún (im Altai) stammt. Es sind bläulich-schwarze, wohl ausgebildete Krystalle, bis 3—4 mm gross, die einen metal-

1) P. Hautefeuille, Études sur la reproduction des minéraux titanifères. Ann. de chimie et de physique 4. Série, 1865, 4, 154—163.

2) L. Bourgeois, Reproduction par voie ignée d'un certain nombre d'espèces minérales appartenant aux familles des silicates, des titanates et des carbonates. Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris. 1883, Nr. 500, 42.

3) F. Fouqué et Michel Lévy, Synthèse des minéraux et des roches. 1882, 180.

4) W. C. Brögger, Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorweg. Augit- und Nephelinsyenite. Diese Zeitschr. 1890, 16, 514—520.

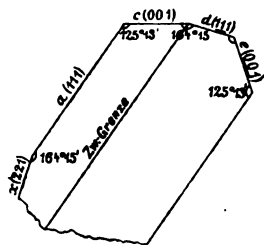
lischen schwärzlich-grauen Strich geben und auf einer schlackenartigen metallisch-schwarzen Masse sitzen. Stellenweise hat diese Masse im Bruch eine messinggelbe Farbe.

Die Krystalle weisen schon bei der Betrachtung mit einer Lupe ein-springende Winkel auf, was auf die Existenz von Zwillingen hinweist. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass die Krystalle wirklich lauter Zwillinge darstellen.

Bekanntlich ist die Substanz  $Cu_2S$  dimorph: die natürlichen Krystalle gehören zum rhombischen System, die künstlich dargestellten krystallisiren, dem Anschein nach, meistens regulär<sup>1)</sup>.

Die von mir untersuchten Krystalle zeigen die Combination  $\{111\}$  und  $\{100\}$ , zu denen an einigen Krystallen noch das Triakisoktaeder  $\{221\}$ <sup>2)</sup> sich hinzufügt. Die Flächen sind sehr glänzend und geben gute Reflexe. Die Krystalle sind meistens nach der Normale zur Oktaederfläche verkürzt, ähnlich, wie die von Weinschenk erhaltenen, und an der Mehrzahl herrscht das Oktaeder vor, andere zeigen aber regelmässig ausgebildete »Kubooktaeder«.

Die Zwillingbildung, nach dem Oktaeder, ist in der Beziehung interessant, dass an einigen Krystallen man Folgendes beobachten kann: Die parallel zur Oktaederfläche gehende Ebene, nach der wir in Gedanken ein Kubooktaeder zerschneiden, um uns die hemitrope Zwillingbildung vorzustellen, geht in unserem Falle nicht durch die Kante  $(001):(111)$ , d. h. sie theilt das Kubooktaeder nicht in zwei gleiche Theile, sondern geht in einem gewissen Abstände von dieser Kante parallel zu derselben Richtung und theilt das Kubooktaeder in zwei ungleiche Theile. Wenn wir einen Theil des so zerschnittenen Kubooktaeders um die trigonale Axe um  $180^\circ$  gedreht



denken, so bekommen wir einen Zwilling, an dem eine schmale Oktaederfläche  $d$  (siehe beistehende Figur) erhalten ist. Die Skizze stellt einen Durch-schnitt parallel der Dodekaederfläche  $(1\bar{1}0)$  des oberen Individuums dar und soll diese Zwillingbildung erläutern. Natürlich muss, wenn das Kubooktaeder in zwei gleiche symmetrische Theile zerschnitten gedacht wird, bei der Zwillingbildung die  $d$ -Fläche verschwinden und die Hexaederfläche

$c$  eines Individuums sich mit der Hexaederfläche  $e$  des anderen berühren. Die Fläche  $x(221)$  bildet mit der Oktaederfläche denselben Winkel, wie die Fläche  $c(001)$  eines Individuums mit der Fläche  $d$  des zweiten.

1) Vergl. z. B. E. Weinschenk, Beiträge zur Mineralsynthese. Diese Zeitschr. 4890, 17, 488—489.

2) Diese Form wurde bis jetzt, soviel ich weiss, an dem künstlichen  $Cu_2S$  nicht beobachtet.

Diese Form {221} wurde aus dem beobachteten Winkel  $x(221):a(111) = 150^\circ 45'$  berechnet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$(221):(111)$	$= 150^\circ 45'$	$150^\circ 45'$

Auf die Bildung eines Productes, in Würfel und Oktaëder krystallisirend und ausser *S*, *Cu*, *Fe* noch *Ni* und *Co* enthaltend, bei einem metallurgischen Process im Hochofen, hat schon C. Rammelsberg<sup>1)</sup> hingewiesen.

Um sich zu überzeugen, dass unsere Krystalle eine dem natürlichen Kupferglanz nahe stehende Substanz darstellen, hat Herr cand. chem. Bückse auf meine Bitte die Krystalle analysirt und folgende Zahlen erhalten:

<i>Cu</i>	66,80
<i>S</i>	24,08
<i>Fe</i>	8,93
	99,81

Das Kupfer wurde elektrolytisch in einer schwach salpetersauren Lösung, Schwefel in Form von  $BaSO_4$ , und Eisen durch Titrirung bestimmt.

Bei der Auswahl der Krystalle zur Analyse habe ich möglichst homogene genommen; sie waren im Bruch von derselben Farbe, wie an der Oberfläche; da ich aber sehr wenig Material hatte, so war ich gezwungen, um ungefähr  $\frac{1}{2}$  g zur Analyse zu sammeln, auch einige Kryställchen, die im Bruch eine messinggelbe, an Kupferkies erinnernde Farbe aufwiesen, dazuzufügen. Darauf ist vielleicht der erhaltene Gehalt an Eisen zurückzuführen.

Dieser Gehalt an Eisen darf uns übrigens nicht wundern, da im natürlichen Kupferglanz sich öfters einige Procente *Fe* befinden (vgl. die Analysen in C. Hintze, Handbuch der Mineralogie 1900, 537—538). Unsere Analyse steht im Allgemeinen der Analyse XI Bořický's des Kupferglanzes von Swarow sehr nahe. Die Analyse Bořický's bezieht sich eigentlich, wie er angiebt<sup>2)</sup>, auf ein Gemenge von Chalkosin und Chalkopyrit; wenn wir auch annehmen, dass die messinggelben Parteen der Kupferkiessubstanz angehören, so können wir das ganze *Fe* unserer Analyse auf Kupferkies umrechnen. Dann bleibt für den Kupferglanz 56,70% *Cu* zurück, die nach der Formel 44,27% *S* erfordern. Die für den Chalkopyrit erforderliche Menge von *S* berechnet sich zu 10,20%. Wenn wir diese Zahl zu der früher erhaltenen Quantität *S* (für Kupferglanz) addiren, so erhalten wir die

<sup>1)</sup> C. F. Rammelsberg, Lehrbuch der chemischen Metallurgie, Berlin 1850, 224—225.

<sup>2)</sup> E. Bořický, Zur Entwicklungsgeschichte der in dem Schichtencomplex der silurischen Eisensteinlager Böhmens vorkommenden Mineralien. Sitzungsber. d. Akad. Wien 1869, 59, 609.

Zahl 24,47% *S*, was dem Gesamtgehalt an *S* entsprechen würde und dem bei der Analyse gefundenen 24,08% *S* nahe steht.

Wir haben also in unserem Falle beim metallurgischen Process entstandene Krystalle von Kupferglanz, zu denen theilweise Chalkopyritsubstanz sich beizumengen scheint und die, in ihrer Form, den von Weinschenk künstlich dargestellten, allem Anschein nach, sehr ähnlich sind.

**Erklärung der Mikrophotographien auf Taf. V.**

Fig. 1, 2, 3, 4 stellen verschiedene Durchschnitte des künstlichen Titanit dar. Fig. 4 ein Sphärolith, von Titanitindividuen gebildet. Nicols ||. Vergrößerung in den drei ersteren Figuren: 38, in der Fig. 4: 23.

St. Petersburg, mineralog. Cab. d. k. Universität.

## XIV. Ueber Aetzfiguren, deren Entstehung und Eigenart.

Von

V. Goldschmidt in Heidelberg.

(Mit 40 Textfiguren.)

---

**Wachsen und Lösen** geben dem Krystall verschiedenes Aussehen an der Oberfläche, so dass man ihm ansehen kann, ob er zuletzt im Wachsen oder im Gelöstwerden begriffen war. Für den wachsenden Krystall sind charakteristisch ebene Flächen, scharfe Kanten und Ecken; für den schwindenden Krystall die Flächen gerundet, uneben, dabei meist glatt und glänzend (geflossen) mit Vertiefungen bedeckt (ausgefressen), Kanten und Ecken gerundet.

Veränderung der Oberfläche durch Lösung nennt man **Aetzung**, wenn sie mehr oder minder regelmässige Figuren einzeichnet; die eingezeichneten Figuren: **Aetzfiguren**. Ihre Gestalt hängt ab von der Natur (Partikelbau) des Krystalls, von der Eigenart der geätzten Fläche und dem Lösungsvorgang. Wir haben daher in ihnen ein Mittel, aus den Wirkungen der Lösung auf den Krystallbau zu schliessen, umgekehrt aus dem Krystallbau durch ihre Vermittlung auf die Natur des Lösungsprocesses. Nicht immer und nicht auf allen Flächen bringt die Lösung regelmässige Figuren hervor. Die Gesetzmässigkeiten, nach denen dies geschieht oder unterbleibt, sind Gegenstand des Studiums.

**Aetzgruben und Aetzhügel.** Aetzgruben sind durch Aetzung entstandene regelmässig begrenzte (stylisirte) Vertiefungen. Aetzhügel nennt man durch Aetzung entstandene regelmässig begrenzte (stylisirte) Erhöhungen. Beide zusammen nennt man Aetzfiguren. Oft wird das Wort Aetzfiguren auch nur im Sinn von Aetzgrübchen gebraucht. Die Begrenzungsflächen der Aetzgruben und Aetzhügel, kurz der Aetzfiguren, sind stets gekrümmt.

**Mechanischer Vorgang beim Wachsen und Lösen.** Wir denken die Partikel der Krystalle parallel orientirt an einander haftend, von Wärme bewegt, oscillirend um eine Gleichgewichtslage, um einen mittleren Ort schwankend, aber nicht rotirend und nicht gegen einander fortschreitend<sup>1)</sup>. Die Partikel (Moleküle) der Flüssigkeit dagegen oscillirend und rotirend zugleich, eventuell fortschreitend.

Beim Berühren von Festem und Flüssigem, beim Lösen, wie beim Wachsen, arbeiten zwei Kraftwirkungen gegeneinander. Gegenseitige Anziehung sucht die Partikel festzuhalten, lebendige Kraft der Bewegung (Wärme) sucht sie loszureissen. Wachsen ist Ueberwiegen der Partikel-Anziehung, Lösen Ueberwiegen der Wärme-Bewegung.

Die Bildung ebener Flächen beim Wachsen wurde in dieser Zeitschrift 1897, 29, 45 zu erklären versucht. Sobald durch ungleiches Ansetzen Unebenheit (Erhöhungen und Vertiefungen) entstanden ist, bietet die Vertiefung mehr Angriffskräfte zum Festhalten als die Erhöhung und als die ebene Fläche. Die Vertiefungen füllen sich, bis die Ebene hergestellt ist. So wächst der Krystall durch paralleles Verschieben der Flächen.

Beim Lösen ist das anders. Ist an einer Stelle eine Vertiefung entstanden, so bietet diese mehr Oberfläche, d. h. mehr Angriffspunkte zum Losreissen der Partikel. Es erweitern und vertiefen sich solche Löcher, bohren sich ein. Eine Kante gestattet Angriffe von zwei Seiten, eine Ecke von drei Seiten. Auch sind die Partikel an den Kanten und Ecken nicht von so vielen Nachbarn festgehalten. Daher ist das Losreissen an den Kanten rascher. Diese runden sich ab.

**Entstehung der Aetzgrübchen.** Bohrt sich das Lösungsmittel ein Grübchen, so hat dies im amorphen Mittel, d. h. in solchem mit gleicher Cohäsion, nach allen Richtungen rundliche Gestalt, ideal die Gestalt einer Kugelcalotte. Ist der angegriffene Körper nicht homogen oder ist er krystallisiert, d. h. hat er nach verschiedenen Richtungen verschiedene Cohäsion, so wirken die Cohäsionsverhältnisse mit bestimmend auf die Gestalt des Grübchens.

Es bleibt die Frage, wieso und unter welchen Umständen bohrt das Lösungsmittel überhaupt Grübchen? Eine Erläuterung hierfür soll an anderem Ort versucht werden<sup>2)</sup>.

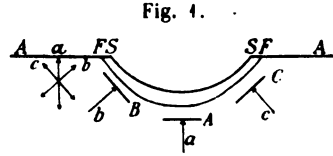
Ein Compromiss zwischen der Einbohrung rundlicher, schüsselförmiger Vertiefungen und dem Bestreben zur Bildung ebener typischer Flächen senkrecht zu den Partikelattractionen giebt den Grübchen die Gestalt.

1) Vergl. Verknüpfung der Krystallpartikel. Diese Zeitschr. 1897, 29, 39.

2) Vergl. die Untersuchung des Verfs.: »Zur Mechanik des Lösungsprocesses«.



Beispiel. Eine Hauptfläche  $A$  (Fig. 1) werde geätzt. In ihr sitzen Partikel mit einer Haupt-Attraktionskraft  $a \perp A$ . Denn nach unserer Annahme bilden sich Krystallflächen senkrecht zu einer Partikel-Attraktionskraft. Hauptflächen senkrecht zu den Hauptkräften <sup>1)</sup>. Wir legen einen Schnitt durch  $a$  und durch eine zweite Hauptkraft  $b$ . Der Schnitt sei die Papierebene. Eine dritte wichtige Partikelkraft  $c$  liegt auch in der Bildebene.



Tritt nun Aetzung ein, so sucht diese ein schüsselförmiges Grübchen zu bohren (s. Fig. 1), zugleich aber sucht  $a$  eine Fläche  $A \perp a$  zu bilden,  $b$  eine Fläche  $B \perp b$  und  $c$  eine Fläche  $C \perp c$ ;  $abc$  zusammen eine Zone  $ABC$ . Die gleichzeitige Bohrung zur Bildung von  $S$  lässt aber die scharfe Ausbildung der Flächen  $ABC$  nicht zu Stande kommen. Es bildet sich eine Krümmung in der Zone  $BAC$ , etwa vom Querschnitt  $F$ , die sich  $S$ , aber auch  $BAC$  nähert. In parallelen Schnitten liegen die Verhältnisse ebenso. Es entsteht fortgesetzt derselbe Querschnitt und somit eine cylindrische Krümmung, als Reflexbild ein geradliniger Zug in Zone  $BAC$ . Ein Krümmungselement ist parallel  $A$ . Die Neigungen  $B$  und  $C$  müssen aber nicht erreicht werden, d. h. der Zonenzug in Reflex und Projection geht von  $A$  aus in der Richtung nach den Projectionspunkten von  $B$  und  $C$ , muss aber  $B$  und  $C$  nicht erreichen und thut es auch in der Regel nicht.

Eine schärfere Vorstellung von dem Vorgang erhält man, wenn man beide gleichzeitige Prozesse, Flächenbildung und bohrende Lösung, in minimalen Zeitintervallen alternierend denkt. Bei Behandlung derselben Fläche mit dem gleichen Aetzmittel können wir (soweit die bisherige Erfahrung reicht) die flächenbildende Wirkung als constant (oder wenig schwankend) ansehen, die bohrende als variabel, stark beeinflusst durch Concentration, Temperatur, Strömungen, Dauer der Aetzung, Zufälligkeit der Oberflächenbeschaffenheit. Dies würde erklären, warum bei gleicher Fläche und gleicher Säure der Charakter der Aetzfiguren resp. ihres Lichtbildes beibehalten wird. Die Züge bleiben, die Grenzbögen schwanken.

Bei dem Versuch einer mathematisch-mechanischen Behandlung des Problems dürfte die alternirende Auffassung zu Grunde zu legen sein. Jeder der beiden Vorgänge wäre für sich zu behandeln und beide zu addiren.

Das Grübchen wird also in Zone  $BAC$  cylindrisch gestreckt, aber nicht ganz cylindrisch, sondern auch etwas seitlich gebogen (conisch), denn die Bohrung von  $S$  wirkt auch krümmend nach der Seite. Das Grübchen  $S$  für sich gäbe in Reflex und Projection einen runden Lichtfleck. Die Primärkräfte  $BA$  strecken die Wand des Grübchens nahezu cylindrisch, d. h. sie concentriren das Licht des Reflexes in Zonenlinie  $AB$ . Der Zug ist aber nicht scharf, erscheint auch nicht auf ganz dunklem Grund, es bleibt noch Licht in den benachbarten Richtungen (Fig. 2).

<sup>1)</sup> Vergl. Gdt. Index 4886, 1, 6. Diese Zeitschr. 1897, 28, 2; 29, 38 flg.

Von  $A$  aus geht aber nicht nur eine Primärzone, sondern mehrere, 2, 3 ... je nach Anlage des Krystalls<sup>1)</sup>, z. B. drei gleichwerthige  $CAB$ ,  $C'AB'$ ,  $C''AB''$  (Fig. 3 u. 4). Der gleiche Vorgang wie in Zone  $CAB$  spielt sich nun in den beiden gleichwerthigen ab. Wir erhalten in Reflex und Projection um  $A$  einen Lichtfleck, nach aussen verblassend und drei (6) mehr oder minder scharfe Zonenstücke durch  $A$ .

Fig. 2.



Die Aetzflächen sind einspringend. Fläche  $B$  in der Aetzfigur (Fig. 4) rechts von  $A$  fällt nach links ab, daher liegt ihr Zonenzug links über  $A$  hinaus (Fig. 3). Die Breite des Zonenzugs entspricht der seitlichen Krümmung der Aetzfläche und ihrer Kante gegen die geätzte Fläche.

Fig. 3.

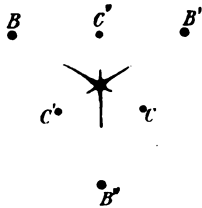
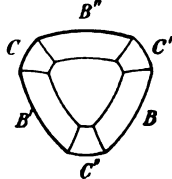


Fig. 4.



Diese Zonenzüge bestimmen am Wesentlichsten die Gestalt der Aetzfiguren. Die Symmetrie der Anlage (Vertheilung der Knoten) bewirkt entsprechende Symmetrie der Reflexzüge. Wir haben nun gleichwerthige Knoten, in gleichwerthigen Feldern dieselben Züge, vorausgesetzt, dass auch die geätzte Fläche dazu symmetrisch liegt. Ist z. B. in Fig. 3 nicht  $A$  die geätzte Fläche, sondern  $B$ , so ist der Lichtzug  $AB''$  der gleiche wie  $AB'$ , aber nicht wie  $AB$ .

**Das quantitative Verhältniss von Bohrung und Zonenbildung** drückt sich in der Form des Aetzgrübchens und des Lichtbildes aus. Ueberwiegt die Bohrung, so erhalten wir rundliche Grübchen und Lichtflecke ohne Zonenzüge oder mit schwachen Anfängen solcher (Fig. 5). Ueberwiegt die Zonenbildung, so erhalten wir facettirte Grübchen und starke Zonenzüge mit schwachem Lichtfleck (Fig. 6). Aus dem Bild schliessen wir auf das quantitative Verhältniss beider Wirkungen. Ueberwiegen der Zonenbildung zeigt Wichtigkeit der geätzten Fläche für Entwicklung der Formen.

Fig. 5.

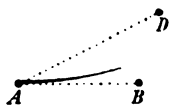


Fig. 6.



**Ablenkung des Zonenzugs.** Wir bemerken oft, dass ein Zug nicht genau einer Zone folgt, sondern seitlich abgelenkt ist. Wir suchen die Ursache der Ablenkung darin, dass ausser der Bohrung in die geätzte Fläche  $A$  (Fig. 7) und dem Knoten  $B$ , der mit  $A$  die Zone  $AB$  spannt, ein dritter Knoten  $D$  mitwirkt, der mit  $A$  eine benachbarte Zone  $AD$  zu spannen sucht. Durch das gleichzeitige Bestreben  $AB$  und  $AD$  zu bilden entsteht ein Zug in der Zwischenrichtung.

Fig. 7.



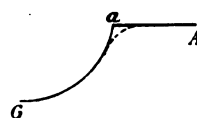
<sup>1)</sup> Ueber Anlage der Krystalle vergl. diese Zeitschr. 1897, 28, 435 flg.

Die **Grenze des Zonenzugs** entspricht der Maximalneigung des Grübchens in dieser Richtung. Sie schwankt auch beim gleichen Versuch zwischen gewissen Grenzen. Sie hängt ab von Krystallfläche und Aetzmittel, sowie von manchen Einflüssen (Zufälligkeiten) im Verlauf der Aetzung. Wesentlich für sie ist Intensität und Entfernung des Knotens  $B$  von dem Ort der geätzten Fläche  $A$ . Meist erreicht der Zug sein Ende (die Aetzfläche das Maximum ihrer Neigung) lange bevor der äussere Knotenpunkt  $B$  erreicht ist. Diese Erscheinung dürfte eine doppelte Ursache haben.

1. Die Art der lösenden Bohrung ist im betreffenden Fall bestrebt, flache schüsselförmige Austiefungen zu bilden. Die richtende, man könnte sagen stylisierende Wirkung der Knoten  $AB$  vermag nicht, sie viel steiler zu machen.

2. Hat das Grübchen  $G$  (Fig. 8) eine gewisse Steilheit erreicht, so wird die Kante  $a$  von  $GA$  scharf und widersteht nicht dem Angriff der Lösung. Es tritt Rundung ein. Die Stelle der Maximalneigung wird weggeätzt und bei schwächerer Neigung tritt Umkehr der Krümmung ein.

Fig. 8.



**Grenzbögen.** Der Lichtfleck eines Grübchens hat oft einen scharfen Rand. Mit dem Maximum der Neigung schneidet das Licht des Reflexes ab. Dieser Rand ist oft lichtstärker als das innere Feld, d. h. dem Maximum der Neigung kommt ein grösseres oder glatteres Flächenstück zu als den anderen Neigungen. Solche Verstärkung des Reflexrandes finden wir sowohl bei rein concaven Grübchen, wo das Neigungsmaximum am Rand des Grübchens liegt, als auch bei Umkehr der Neigung, d. h. wenn der Rand des Grübchens nach aussen gerundet (convex) ist. Der Maximalpunkt in einem bestimmten Schnitt ist dann Umkehrpunkt. Die Maximallinie ist die Verbindungslinie der Maximalpunkte. Sie umzieht den Lichtfleck mit einem mehr oder minder scharfen Bogen. Wir wollen ihn Grenzbogen nennen. Der Grenzbogen umzieht meist nicht das ganze Lichtbild, sondern nur einen Sector.

**Concentrische Grenzbögen. Zwischenstrahlen.** Ein Lichtfleck (Fig. 9) sei begrenzt durch das Zonenstück  $A\alpha$  und durch das abgelenkte Zonenstück  $A\beta$ . Zwischen den Maximalpunkten  $\alpha$  und  $\beta$  spannt sich der Grenzbogen  $\alpha\beta$ . Nun nehmen wir das Lichtbild meist nicht von einem einzelnen Grübchen, sondern von mehreren, die eine Fläche bedecken, wahr. Das Reflexbild der einzelnen Grübchen ist aber etwas verschieden in Bezug auf die Länge der Zonenstücke  $A\alpha$ ,  $A\beta$  und die Ablenkung von  $A\beta$ . Durch verschiedene Länge von  $A\alpha$ ,  $A\beta$  rückt der Grenzbogen  $\alpha\beta$  verschieden weit hinaus. Wir erhalten im gemeinsamen

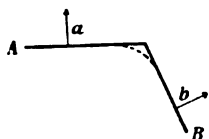
Fig. 9.



Bild mehrerer Grübchen concentrische Grenzbögen. Schwanken in der Ablenkung von  $A\beta$  erzeugt Zwischenstrahlen  $A\gamma$ ,  $A\delta$  (Fig. 9).

**Randfiguren** seien die Aetzfiguren an einer Kante. Sie unterscheiden sich nach Form und Reflex von den Aetzfiguren auf der Fläche, den inneren Aetzfiguren (Grübchen). Es seien (Fig. 10)  $AB$  zwei Hauptflächen.

Fig. 10.



Die Aetzung an Kante  $AB$  bewirkt eine Rundung dieser, einen Lichtzug in Zone  $ab$  und zwar nicht abreissend, wie bei den Aetzgrübchen, sondern von  $A$  bis  $B$  verlaufend. Finden wir im Bild Lichtzüge von Knoten zu Knoten verlaufend, so sind solche meist Randfiguren zugehörig. Randfiguren können aber zugleich Lichtzüge, ähnlich denen der Grübchen, zeigen, bewirkt durch

Einbohren der Lösung in die Kante. Randfiguren sind meist nach aussen gekrümmt (gewölbt, convex), Grübchen nach innen (gehöhlt, concav).

**Einschneiden von Rinnen.** Aetzgrübchen ordnen sich oft in Reihen, wenn auf gewissen Linien das Gefüge gelockert ist. Man findet da oft tiefere Gruben kaskadenförmig über einander geordnet. Bei längerer Einwirkung schneiden sich da manchmal tiefere Rinnen ein, ja man beobachtet in der Spalttrichtung zuweilen tiefe parallele Schnitte, wie eingesägt, zwischen denen blätterartige Leisten stehen bleiben. Ein bekanntes Beispiel sind die natürlich geätzten Flussspäthe von der Oltschenalp im Berner Oberland.

# XV. Beiträge zur krystallographischen Charakteristik der stellungsisomeren nitrirten und halogenirten Benzoësäurederivate.

Von

F. M. Jaeger in Zaandam, Holland.

(Mit 24 Textfiguren.)

---

In der vorliegenden Untersuchung sind die Krystallformen einer grösseren Zahl nitrirter und halogenirter Benzoësäuren und deren Abkömmlinge beschrieben.

Da es für den Chemiker, sowie für den Krystallographen immerhin von grosser Wichtigkeit ist, sich schnell in den bis jetzt auf eine gewisse Körperklasse bezüglichen Bestimmungen zu orientiren, habe ich diese Gelegenheit gleichzeitig dazu benutzt, um die Literatur der bisher untersuchten Benzoësäurederivate dieser Art möglichst vollständig einzuschalten. Die Verbindungen sind systematisch geordnet.

Das Material für diese Untersuchungen wurde mir hauptsächlich von seinen beiden Darstellern, den Herren Prof. Dr. A. F. Holleman in Groningen und Dr. P. J. Montagne in Deventer freundlichst überlassen. Ich spreche genannten Herren auch an dieser Stelle für ihre Freundlichkeit und Bereitwilligkeit meinen herzlichen Dank aus.

## § 1. Nitroderivate.

### 1a. Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ . Schmelzp. $121^{\circ} C$ .

Literatur: Bodewig, diese Zeitschr. **3**, 412.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,0508 : 1 : 4,2084$ ;  $\beta = 82^{\circ} 55'$ .

### 1b. Ammoniumsalz $C_6H_5.CO_2(NH_4)$ .

Lit.: Marignac, Ann. d. Mines **5**, 12. Zirngiebl, diese Ztschr. **36**, 137.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,9873 : 1 : 2,1505$ .

Spec. Gew. 1,262.  $\chi : \psi : \omega = 3,6802 : 3,7275 : 8,0160$ .

---

**Mononitroderivate.****2a. o-Nitrobenzoësäure**  $C_6H_4(NO_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $147^{\circ}C$ .

Lit.: Haushofer, diese Zeitschr. 1879, 1, 503.

Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,5346 : 4 : ?$ . $\alpha = 130^{\circ}35'$ ,  $\beta = 104^{\circ}35'$ ,  $\gamma = 115^{\circ}26'$ .**2b. Aethyläther**  $C_6H_4(NO_2).CO_2(C_2H_5)$ . Schmelzp.  $30^{\circ}C$ .

Lit.: Arzruni, diese Zeitschr. 1879, 1, 441.

Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,8673 : 4 : 0,8052$ . $\alpha = 98^{\circ}35'$ ,  $\beta = 84^{\circ}3'$ ,  $\gamma = 108^{\circ}24'$ .**2c. o-Nitrobenzoësäures Baryum**  $[C_6H_4(NO_2).CO_2]_2Ba + 4H_2O$ .

Lit.: Haushofer, diese Zeitschr. 1, 504. Köbig, ebenda.

Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,6446 : 4 : 0,6299$ . $\alpha = 100^{\circ}20'$ ,  $\beta = 109^{\circ}18'$ ,  $\gamma = 85^{\circ}26'$ .**3a. m-Nitrobenzoësäure**  $C_6H_4(NO_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $144,5^{\circ}C$ .

Lit.: Haushofer, diese Zeitschr. 1, 505. Bücking, ebenda 391. Bodewig, ebenda 4, 58. Fittica, Journ. f. pr. Chem. 1878, 184.

Trimorph.  $\alpha$ -Mod. (labil). Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,8348 : 4 : 1,5043$ ;  $\beta = 83^{\circ}29'$ . $\beta$ -Mod. (labil). Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,7646 : 4 : 0,3501$ ;  $\beta = 86^{\circ}24'$ . $\gamma$ -Mod. (stabil). Monoklin prismatisch. $a : b : c = 0,9656 : 4 : 1,2327$ ;  $\beta = 88^{\circ}49'$ .**3b. Amid**  $C_6H_4(NO_2).CO.NH_2$ . Schmelzp.  $143^{\circ}C$ .

Lit.: Stuhlmann, diese Zeitschr. 29, 296.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,3437 : 4 : ?$ ;  $\beta = 70^{\circ}46'$ .**3c. Aethyläther**  $C_6H_4(NO_2).CO_2(C_2H_5)$ . Schmelzp.  $47^{\circ}C$ .

Lit.: Arzruni, diese Zeitschr. 1, 442. Bodewig, ebenda 4, 61.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,9270 : 4 : 0,6800$ ;  $\beta = 82^{\circ}48\frac{1}{2}'$ .**3d.  $\alpha$ -Dinitrophenyläther**  $C_6H_4(NO_2).CO_2.C_6H_3(NO_2)_2(1-3)$ . Schmp.  $163^{\circ}C$ .

Lit.: Zingel, diese Zeitschr. 10, 449.

Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,7137 : 4 : 1,7674$ . $\alpha = 88^{\circ}50'$ ,  $\beta = 92^{\circ}43'$ ,  $\gamma = 96^{\circ}24'$ .**3e. m-Nitro-m-Diäthylamidobenzoësäure** 3-5- $C_6H_3(NO_2).(N(C_2H_5)_2.CO_2H)$ .Schmelzp.  $174^{\circ}C$ . Lit.: Heintze, diese Zeitschr. 11, 85.Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,8932 : 4 : 1,0952$ ;  $\beta = 74^{\circ}57'$ .**4a. p-Nitrobenzoësäureäthyläther**  $C_6H_4(NO_2).CO_2(C_2H_5)$ . Schmelzp.  $57^{\circ}C$ .

Lit.: Arzruni, diese Zeitschr. 1, 443.

Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,5355 : 4 : 0,3214$ . $\alpha = 83^{\circ}57'$ ,  $\beta = 87^{\circ}34'$ ,  $\gamma = 93^{\circ}35'$ .**4b. Baryumsalz**  $[C_6H_4(NO_2).CO_2]_2Ba + 5H_2O$ .

Lit.: Bücking, diese Zeitschr. 1, 390. Haushofer, ebenda 1, 506.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 2,2907 : 4 : 2,5354$ ;  $\beta = 66^{\circ}32'$ .**4c. Magnesiumsalz**  $[C_6H_4(NO_2).CO_2]_2Mg + 7H_2O$ .

Lit.: Mügge, diese Zeitschr. 4, 332.

Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,6456 : 4 : 1,1946$ . $\alpha = 124^{\circ}24'$ ,  $\beta = 96^{\circ}29\frac{1}{2}'$ ,  $\gamma = 94^{\circ}44\frac{1}{2}'$ .

### Dinitroderivate.

**5a. 3-5-Dinitrobenzoësäure**  $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$ . Schmelzp.  $204^{\circ}C$ .

Lit.: Henniges, diese Zeitschr. **7**, 523.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 4,1494 : 1 : 4,4294$ ;  $\beta = 83^{\circ}37'$ .

**5b. Kaliumsalz**  $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2K$ .

Lit.: Bertram, diese Zeitschr. **9**, 306.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,3994 : 1 : 0,4495$ ;  $\beta = 89^{\circ}3'$ .

**5c. Natriumsalz**  $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2Na$ .

Lit.: Henniges, diese Zeitschr. **7**, 523.

Ditrigonal sklenoëdrisch.  $a : c = 1 : 0,5923$ .

### Trinitroderivate.

**6a. 2-4-6-Trinitrobenzoësäure**  $C_6H_2(NO_2)_3.CO_2H$ . Schmelzp.  $190^{\circ}C$ .

Lit.: Friedländer, diese Zeitschr. **1**, 623. Tiemann, Berl. Ber. **3**, 223.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,8770 : 1 : 0,5715$ .

**6b. 2-4-6-Trinitrobenzoësäure-Methylnitramid (+ Benzol)**

$C_6H_2(NO_2)_3.CO.N.(NO_2)(CH_3) + x C_6H_6$ . Aus Benzol.

(Montagne, Rec. Trav. d. Chim. d. Pays-Bas. 1902, **21**, 394.)

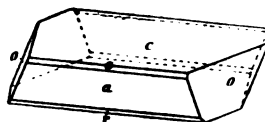
Schmelzpunkt  $173^{\circ}C$ . Die Benzolmenge ist variabel und durchaus nicht durch einfache Molekülzahlen auszudrücken.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 4,0425 : 1 : 2,8165$ ;  $\beta = 84^{\circ}48\frac{1}{2}'$ .

Beob. Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $s\{404\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $p\{111\}$ . Die Krystalle sind weingelb, stark glasglänzend, und zeigen das Aussehen der Fig. 1. Sie verlieren sehr rasch ihr Krystallbenzol und werden dabei porzellanweiss.

Fig. 1.



	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (004) =$	$*84^{\circ}48\frac{1}{2}'$	—
$o : a = (111) : (100)$	$*75\ 41$	—
$o : c = (111) : (004)$	$*69\ 48$	—
$c : r = (004) : (101)$	$36\ 46$	$36^{\circ}34'$
$a : r = (100) : (101)$	$58\ 28$	$58\ 40\frac{1}{2}$
$o : p = (111) : (111)$	$26\ 25$	$26\ 20$
$p : a = (111) : (100)$	$78\ 23$	$78\ 29$
$a : s = (100) : (404)$	$48\ 49\ ca.$	$49\ 51\frac{1}{2}$
$s : c = (404) : (004)$	$66\ 10\ ca.$	$65\ 43$
$p : c = (111) : (004)$	—	$72\ 2$

Die optische Axenebene ist  $(010)$ . Die Ausbreitungsrichtungen waren in Orthodiagonalzone orientiert.

Die Dichte ( $18^{\circ}C$ ) beträgt 1,41.

Die topischen Axen sind

## § 2. Chlorderivate und Bromderivate.

7 a. o-Chlorbenzoesäure. Schmelzp.  $142^{\circ}$  C.

Lit.: Fels, diese Zeitschr. 37, 485.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,6626 : 1 : 0,2490$ .Dichte = 1,540 (bei  $20^{\circ}$  C.).  $\chi : \psi : \omega = 5,6384 : 8,5079 : 2,4484$ .

## Monohalogenderivate.

7 b. o-Chlorbenzoesäureamid  $C_6H_4Cl.CO(NH_2)$ . Schmelzp.  $144^{\circ}$  C.

Aus Alkohol + Aether.

(Montagne, Rec. Trav. d. Chim. d. Pays-Bas. 4900, 19, 56.)

Fig. 2.



Rhombisch bipyramidal.

$$a : b = 0,7604 : 1.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$  (Fig. 2). Sehr lange, dünne Prismen; die Basis fehlt oft oder ist verstümmelt.  $\{110\}$  herrscht vor; die Prismenflächen sind parallel der Basis gestreift.

Dichte: 1,340 bei  $18^{\circ}$  C.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$*105^{\circ}30\frac{1}{2}'$	—
$m : b = (110) : (010)$	52 45	52°45'
$m : a = (110) : (100)$	37 15	37 14 $\frac{3}{4}$

Spaltbar sehr vollkommen nach  $\{110\}$ , gut nach  $\{100\}$  und  $\{010\}$ .

Optische Axenebene ist  $\{001\}$ ; die Axen sind durch  $(110)$  und  $(\bar{1}\bar{1}0)$  sichtbar; erste Mittellinie senkrecht zu  $\{100\}$ . Der scheinbare Axenwinkel in Olivenöl ist annähernd  $86^{\circ}$ ; die Doppelbrechung ist negativ.

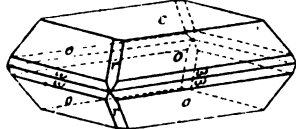
7 c. o-Chlorbenzoesäure-Monomethylamid  $C_6H_4Cl.CO(NH.CH_3)$ . Schp.  $121\frac{1}{2}^{\circ}$  C.

(Montagne, l. c. 56). Aus Alkohol + Aether.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0,9472 : 1 : 1,4759.$$

Fig. 3.



Beobachtete Formen:  $c\{001\}$  (vorherrschend),  $o\{111\}$  (stark entwickelt),  $\omega\{221\}$  sehr schmal,  $r\{101\}$  (gut entwickelt). Die geometrischen Anomalien sind nicht unerheblich. Anscheinend quadratische, dicke Täfelchen; sie

sind farblos, wasserklar und schön ausgebildet (Fig. 3).

Dichte: 1,337 bei  $18^{\circ}$  C.

	Gemessen:	Berechnet:
$o_1 : c = (111) : (001) =$	$*60^{\circ} 6\frac{1}{2}'$	—
$o_2 : c = (\bar{1}\bar{1}1) : (001)$	60 6 $\frac{1}{2}$	—
$o_1 : o_2' = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	100 44 $\frac{1}{2}$	100°34 $\frac{1}{2}'$



	Gemessen:	Berechnet:
$o_1 : o_4 = (111) : (\bar{1}11) =$	$79^\circ 18\frac{1}{2}'$	$79^\circ 25\frac{1}{2}'$
$c : r = (001) : (101)$	$*52 \ 3\frac{1}{2}$	—
$r : r = (101) : (10\bar{1})$	$75 \ 56$	$75 \ 56$
$o_1 : \omega_1 = (111) : (221)$	$13 \ 56\frac{1}{2}$	$13 \ 52$
$\omega : \omega = (221) : (22\bar{1})$	$32 \ 10$	$32 \ 4$
$o_1 : o_2 = (111) : (1\bar{1}1)$	$72 \ 7$	$71 \ 45$
$o_1 : r = (111) : (101)$	$36 \ 9$	$35 \ 53$

Eine Spaltbarkeit war nicht erkennbar.

Die Lage der Auslöschungsrichtungen auf  $\{001\}$  ist diagonal. Die Axenebene ist wahrscheinlich  $\{010\}$ ; sehr starke Doppelbrechung.

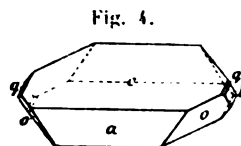
Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 4,4929 : 4,8985 : 5,7604$ .

8. **m-Chlorbenzoësäuredimethylamid**  $C_6H_4Cl.CO.N(CH_3)_2$ . Schmelzp.  $64^\circ C$ .  
(Montagne, l. c. 59.) Aus Aether + Ligroin.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,3667 : 1 : 1,2859; \beta = 69^\circ 54\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{004\}$  (stark vorherrschend),  $a\{100\}$ ,  $o\{\bar{1}11\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ . Dünne, farblose und sehr glänzende Täfelchen von vollkommenem geometrischem Bau (Fig. 4). Die Flächen geben sehr scharfe Reflexe.



Dichte ca. 1,3 bei  $18^\circ C$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*69^\circ 54\frac{1}{2}'$	—
$a : o = (100) : (\bar{1}11)$	$*68 \ 40$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$*65 \ 40$	—
$q : c = (011) : (001)$	$50 \ 42$	$50^\circ 22\frac{1}{2}'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$79 \ 25$	$79 \ 15$
$a : q = (100) : (011)$	$77 \ 20$	$77 \ 21$

Spaltbar vollkommen nach  $\{001\}$ , gut nach  $\{010\}$ .

Die Axenebene war nicht genau zu bestimmen; sie ist wahrscheinlich senkrecht zu  $\{010\}$ . In der Orthodiagonalzone blieb die Auslöschung parallel der Zonenaxe.

Die topischen Axen sind ungefähr:  $\chi : \psi : \omega = 6,046 : 4,405 : 5,665$ .

9a. **p-Chlorbenzoësäure**  $C_6H_4Cl.CO_2H$ . Schmelzp.  $243^\circ C$ .

Lit.: Fels, diese Zeitschr. 82, 389.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,2738 : 1 : 3,3297; \beta = 78^\circ 24\frac{1}{2}'$ .

Dichte = 1,544 bei  $24^\circ C$ .  $\chi : \psi : \omega = 3,6968 : 2,9022 : 9,6623$ .

9b. **Methyläther**  $C_6H_4Cl.CO_2(CH_3)$ . Schmelzp.  $44^\circ C$ .

Lit.: Jaeger, Neues Jahrb. f. Min. etc. 1908, 49—22.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 4,8626 : 4 : 3,4260$ ;  $\beta = 64^{\circ} 48'$ .

Dichte: 4,384 bei 15° C.  $\chi : \psi : \omega = 5,1734 : 2,7774 : 9,5153$ .

**10. p-Brombenzoesäuremethyläther**  $C_6H_4Br.CO_2(CH_3)$ . Schmelzp.  $79\frac{1}{2}^{\circ}$  C.

Lit.: Jaeger, l. c. S. 22—23.

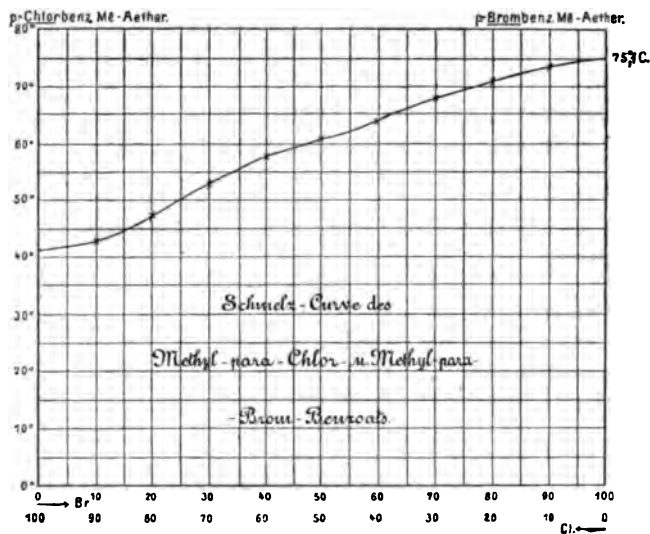
Rhombisch bipyramidal; isodimorph mit der vorigen Verbindung, wie die Schmelzcurve (Fig. 5) zeigt; die untere Linie war nicht wohl zu bestimmen.

$a : b : c = 4,3967 : 4 : 0,4204$ .

Dichte: 4,689 bei 18° C.  $\chi : \psi : \omega = 8,3923 : 6,4880 : 2,5242$ .

Die exacte Bestimmung dieser Schmelzcurve war eine sehr schwierige Aufgabe, wegen der ausserordentlichen Flüchtigkeit der beiden Ester. Sie geschah darum in

Fig. 5.



zugeschmolzenen Röhrchen, und es wurde mit grösster Vorsicht die Temperatur bestimmt, bei welcher eben das letzte Theilchen fester Substanz verschwand. Obgleich die Erstarrungcurve nicht bestimmbar war, so ist doch der Typus dieser isodimorphen Schmelzlinie durchaus erkennbar, da ein continuirlicher Uebergang von monoklinen zu rhombischen Mischkrystallen nicht wohl anzunehmen sein wird. Jedenfalls hat die Curve ihren Werth für die Konzentrationsbestimmung von Mischungen, welche einen bestimmten Schmelzpunkt zeigen.

### § 3. Amidoderivate.

**11a. o-Amidobenzoësäure**  $C_6H_4(NH_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $145^{\circ}$  C.

Lit.: Haushofer, diese Zeitschr. 1, 505.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,5959 : 4 : 0,8601$ .

**11b. Acetylderivat**  $C_6H_4(NH.COCH_3).CO_2H$ . Schmelzp.  $180^{\circ}$  C.

Lit.: Fletcher, diese Zeitschr. 9, 92.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,982 : 4 : 2,803$ .

**12. p-Amidobenzoësäure**  $C_6H_4(NH_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $187^{\circ}$  C.

Lit.: Negri, diese Zeitschr. 30, 185.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 4,4403 : 4 : 0,7312$ ;  $\beta = 79^{\circ} 50'$ .

Man kann die Wahl der Formen so treffen, dass

$$a : b : c = 1,0968 : 1 : 1,2664; \beta = 85^{\circ} 30\frac{1}{2}'$$

wird, d. h. analog der Benzoësäure selbst. (Groth.)

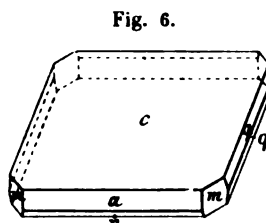
#### § 4. Chlornitro- und Chloraminoderivate, sowie Bromnitro- und Aminonitroderivate.

**13a. 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure**  $C_6H_3(NO_2)Cl.CO_2H$ . Schmelzp.  $165^{\circ} C$ .  
(Montagne, l. c. 53; Holleman, Rec. **20**, 208; Hübner, Ann. d. Chem. **222**, 195.)  
Aus Alkohol + Aether.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,4453 : 1 : 6,0444; \beta = 59^{\circ} 27'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{102\}$ . Der Körper bildet, aus oben-angegebener Lösung umkrystallisirt, dünne, farblose oder blassweingelbe Blättchen, welche sehr spröde sind und einen starken Glanz besitzen. Die Basis ist stark vorherrschend;  $m$  bildet die Abstumpfung der Ecken dieser rectangulären Blättchen;  $q$  und  $a$  sind schmal, aber gleich stark entwickelt;  $r$  ist etwas schmäler als  $q$ , fehlt aber auch öfters gänzlich. Vergl. Fig. 6.



Dichte: 1,608 bei  $18^{\circ} C$ .

	Gemessen:	Berechnet:	Bodewig gemessen:
$a : c = (100) : (001) =$	$59^{\circ} 27'$	—	$59^{\circ} 36'$
$a : m = (100) : (110)$	$44^{\circ} 36'$	—	—
$c : q = (001) : (011)$	$79^{\circ} 4'$	—	$79^{\circ} 8'$
$c : m = (001) : (110)$	$68^{\circ} 47'$	$68^{\circ} 47'$	—
$c : m = (00\bar{1}) : (110)$	$111^{\circ} 13'$	$111^{\circ} 13'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$21^{\circ} 49\frac{1}{2}'$	$21^{\circ} 52'$	$21^{\circ} 45'$
$a : r = (100) : (102)$	$22^{\circ} 11\frac{1}{2}'$	$22^{\circ} 8\frac{3}{4}'$	$22^{\circ} 7'$
$r : c = (102) : (001)$	$98^{\circ} 21\frac{1}{2}'$	$98^{\circ} 24\frac{1}{2}'$	$98^{\circ} 18'$

Die Winkelwerthe differiren an den einzelnen Krystallen einer selben Lösung bis  $10'$ ; die oben angeführten Werthe, welche mit den berechneten ziemlich gut übereinstimmen, sind die arithmetischen Mittelwerthe sämtlicher Messungen.

Spaltbarkeit: Die Krystalle spalten vollkommen nach  $(001)$  und  $(100)$ ; unvollkommen nach  $(011)$ .

Die mit absolutem Alkohol auf der Basis erhaltenen Aetzfiguren haben die Gestalt muschelförmiger Schuppen von monosymmetrischer Form; auf  $(100)$  sind sie ebenfalls monosymmetrisch und gleichen in ihrem Aussehen Eimerchen, deren breite Oeffnung nach dem stumpfen Kantenwinkel  $a : c$  gewendet ist. Sie sind ein deutlicher Beleg für die erwähnte Symmetrie.

Optisches Verhalten: Die Auslöschungsrichtungen sind auf den Flächen  $a$  und  $c$  parallel der Orthodiagonale und bleiben dies bei Drehung des Krystals um diese Axe. Auf den Flächen von  $m$  ist die Schiefe derselben gegen die Combinationskante  $m:a$  symmetrisch gelegen und beträgt ca.  $12\frac{1}{2}^\circ$ . Dünne Lamellen zeigen öfters eine undulatorische Auslöschung.

Die optische Axenebene ist (010); durch (001) ist eine Axe sichtbar, welche fast parallel der Verticalaxe ist. Die sehr stark geneigte Dispersion zeigt  $\rho > v$ .

Die Doppelbrechung ist mittelstark und von positivem Charakter.

Ueber die Beziehung dieser Säure zu den übrigen isomeren Derivaten s. S. 300 und 304.

Die topischen Axen sind:  $\chi:\psi:\omega = 3,4666:2,7648:46,6489$ .

Unter dem Namen  $\alpha$ -Chlornitrobenzoesäure hat Bodewig damals eine Säure beschrieben, welche mit meiner 2-Cl-5-(NO<sub>2</sub>)-Säure identisch ist.

Bodewig (diese Zeitschr. 5, 563) hat eine andere Aufstellung, indem er

$$\begin{aligned}\{400\} &= \{404\} \\ \{004\} &= \{400\} \\ \{044\} &= \{440\} \\ \{702\} &= \{004\}\end{aligned}$$

annimmt. Dadurch wird  $\beta = 84^\circ 43'$  (bei mir  $84^\circ 38\frac{1}{2}'$ ), während seine  $c$ -Axe zwei Mal so gross wie meine  $a$ -Axe wird, während seine  $a$ -Axe  $\frac{7}{8}$  meiner  $c$ -Axe wird. Uebrigens sind beide Krystallformen offenbar gänzlich identisch, nur der Habitus ist ein anderer. Seine aus Salpetersäure umkrystallisirten, nach der Basis (bei ihm nach {400}) spaltbaren Krystalle, zeigen die Basis nur untergeordnet, und sind kurzprismatisch.

Er hat noch gemessen:

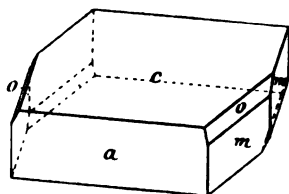
$$\begin{aligned}r:q &= (\overline{1}04):(044) = 88^\circ 22' \\ a:q &= (100):(044) \quad 84 \quad 24\end{aligned}$$

Bei meiner Aufstellung ist der Zusammenhang mit der 4-Chlor-3-Nitrosäure ersichtlicher.

### 13b. 2-Chlor-5-Nitrobenzoesäureamid $C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH_2$ . Schmp. $178^\circ C$ .

(Montagne, l. c. 57.) Aus absolutem Alkohol.

Fig. 7.



Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 5,5472:4:2,5468; \quad \beta = 73^\circ 56'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ . Ziemlich schlecht ausgebildete, farblose und stark glänzende Blättchen, welche in der Zone  $a:c$  viele Vicinalflächen zeigen. Die Basis  $c$  ist stark vorherrschend;  $m$  und  $a$

sind gleich stark entwickelt; die Vicinalflächen sind im Allgemeinen sehr schmal, sowie auch  $o$  (Fig. 7).

Dichte: 1,518 bei  $18^\circ C$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*73^{\circ}56'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$*79 \ 22\frac{1}{2}$	—
$o : c = (111) : (001)$	$*65 \ 23\frac{1}{2}$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$21 \ 14\frac{1}{2}$	$21^{\circ}15'$
$m : c = (110) : (001)$	$87 \ 11$	$87 \ 5$

Die Winkelwerthe differiren an einzelnen Individuen bis zu  $30'$ . Von den in der Zone  $a : c$  gemessenen Vicinalwinkeln waren die am meisten constanten:

$$56^{\circ}17', \ 22^{\circ}7', \ 27^{\circ}40'.$$

Eine Spaltbarkeit, sowie Aetzfiguren sind nicht beobachtet.

Optisches Verhalten: Axenebene ist  $\{010\}$ ; die sehr beträchtliche Dispersion ist geneigt, mit  $\rho > \nu$ . Eine Axe tritt fast normal zur Basis aus. In der Orthodiagonalzone ist die Auslöschung parallel orientirt.

Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 11,8890 : 2,1432 : 5,3941$ .

**13 c. 2-Chlor-5-Nitrobenzoesäuredimethylamid**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(CH_3)_2$ .

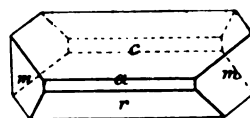
Schmelzp.  $124\frac{1}{2}^{\circ}C$ . (Montagne, l. c. 58.) Aus Aether.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,3050 : 1 : 2,3156; \beta = 52^{\circ}24'30''.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $r\{\bar{1}01\}$ ,  $m\{110\}$ . Sehr kleine, stark glasglänzende, blassgelbe Kryställchen, welche nach der Basis tafelig sind. Die Basis ist stark vorherrschend;  $m$  und  $r$  sind gleich stark entwickelt, während  $a$  relativ schmal ist (Fig. 8).

Fig. 8.



Dichte: 1,449 bei  $18^{\circ}C$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*52^{\circ}24\frac{1}{2}'$	—
$r : c = (10\bar{1}) : (00\bar{1})$	$*93 \ 21\frac{1}{2}$	—
$m : a = (110) : (100)$	$*45 \ 57\frac{1}{2}$	—
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	$34 \ 17$	$34^{\circ}14'$
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$91 \ 55\frac{1}{2}$	$91 \ 55\frac{1}{2}$
$m : c = (110) : (001)$	$64 \ 54\frac{1}{2}$	$64 \ 54\frac{1}{2}$
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$88 \ 4\frac{1}{2}$	$88 \ 5$

Spaltbar nach  $\{001\}$ . Auf der Basis wurden mit Aether Aetzfiguren erhalten, welche birnförmig waren, und eben solche auf der entgegengesetzten Fläche. Sie sind in Einklang mit der erwähnten Symmetrie.

Optisches Verhalten: Die Auslöschungsschiefe auf  $\{110\}$  ist ca.  $17^{\circ}$  gegen die Verticalaxe geneigt. Die Axenebene ist  $\{010\}$ ; durch  $\{001\}$  sind beide Axen in Oel sichtbar. Die eine ist fast senkrecht zu  $\{100\}$ , die an-

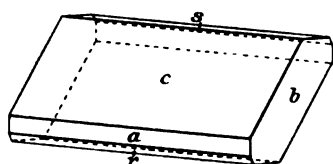
dere macht ca.  $25^\circ$  mit (100). Der im Klein'schen Drehapparate in Cedernöl (1,545) angenähert gemessene Winkel dieser Axen beträgt  $23^\circ$  für Roth und  $43^\circ$  für Blau; auch in Luft sind beide Axen sichtbar. Ausserordentlich starke Dispersion:  $\rho < \nu$ ; das Interferenzbild lässt nur Axendispersion, nicht eine solche der Mittellinien erkennen.

Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 5,9900 : 4,0383 : 9,3544$ .

**18d. 2-Chlor-5-Nitrobenzoesäuremethyläther** ( $C_6H_3Cl(NO_2)CO_2CH_3$ ).

Schmelzp.  $73^\circ C$ . (Montagne, l. c. 57.) Aus Methylalkohol.

Fig. 9.



Monoklin prismatisch.

$$a : c = 0,3758 : 4; \beta = 62^\circ 49'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $s\{10\bar{3}\}$ . Anscheinend rhombisch; die nach der Orthodiagonale gestreckten, äusserst dünnen und zerbrechlichen Blättchen sind rechteckig und farblos (Fig. 9).

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$62^\circ 49'$	—
$a : r = (100) : (10\bar{1}) =$	$21^\circ 58\frac{1}{2}'$	—
$r : s = (10\bar{1}) : (10\bar{3}) =$	$42^\circ 15'$	$42^\circ 43'$
$s : c = (10\bar{3}) : (00\bar{1}) =$	$52^\circ 59\frac{1}{2}'$	$52^\circ 59\frac{1}{2}'$
$c : b = (001) : (010) =$	$89^\circ 58'$	$90^\circ 0'$

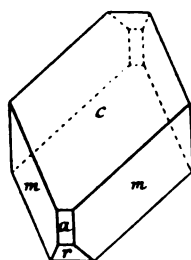
Die Auslöschung in der Orthodiagonalzone war orientirt. Eine weitere Untersuchung liessen die winzigen Kryställchen nicht zu.

Die Dichte ist 1,549 bei  $48^\circ C$ .

**14. 2-Chlor-5-Aminobenzoësäure**<sup>1)</sup>  $C_6H_3Cl(NH_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $185^\circ C$ . (Holleman, l. c.) Aus Wasser.

Diese Substanz kommt nach Herrn Prof. Bamberg<sup>er</sup> in zwei Modificationen vor. Von der zweiten Modification gelang es mir nicht, gut messbare Krystalle zu bekommen. Sie ist wahrscheinlich monoklin, und zwar hemimorph nach Art des Milchsüßers. (Gemessene Winkel:  $79^\circ 49\frac{1}{2}'$ ,  $44^\circ 57'$ ,  $96^\circ 46'$ ; wahrscheinlich Prismen- und Domenflächen.)

Fig. 10.



Die Untersuchung der ersten Modification gab folgende Resultate:

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,8471 : 4 : 2,6248; \beta = 55^\circ 27'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ . Sehr kleine, farblose und stark lichtbrechende

<sup>1)</sup> Ursprünglich galt für diese Verbindung die Structur: 2-Chlor-3-Aminosäure. H. Bamberg<sup>er</sup> hat (Ber. 1902, 35, 3703) dieselbe als 2-Chlor-5-Aminosäure begründet.

Kryställchen von rhomboëderähnlicher Form, mit glänzenden Flächen, aber öfters nur unvollkommen und geometrisch schlecht ausgebildet (Fig. 40).

Dichte: 1,549 bei 15° C.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*55^{\circ} 27'$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$*66 \ 38$	—
$c : r = (00\bar{1}) : (10\bar{1})$	$*80 \ 35$	—
$c : m = (001) : (110)$	$71 \ 52$	$71^{\circ} 54'$
$a : m = (100) : (110)$	$56 \ 40\frac{1}{2}$	$56 \ 44$
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	$44 \ 2\frac{1}{2}$	$43 \ 58$

Die Reflexe sind meist schlecht, namentlich öfters mehrfache; die Messungen sind daher nicht unbeträchtlich schwankend um die oben angeführten Mittelwerthe.

Spaltbar nach {100}.

Optisches Verhalten: Die Auslöschung ist in der Orthodiagonalzone deren Axe parallel. Die Schiefe derselben auf {110} ist ca. 58° gegen die Verticalaxe im stumpfen Winkel der Axen  $a : c$ . Die Axenebene ist senkrecht zu {010}; in Oel war eine Axe sichtbar unter einem kleinen Winkel mit der Normale zur Fläche {010}; die Axenebene neigt unter einem spitzen Winkel gegen die Verticalaxe im hinteren (spitzen) Quadranten  $a : c$ . Die Dispersion scheint um die erste Mittellinie (Orthodiagonale) gekreuzt zu sein.

Eine weitere Untersuchung gestatteten die winzigen Kryställchen nicht.

Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 5,6274 : 3,0464 : 7,9963$ .

**15a. 4-Chlor-8-Nitrobenzoësäure**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $184\frac{1}{2}^{\circ}$  C.

(Montagne, l. c. 54. Hübner, Zeitschr. f. Chemie 1866, 615.)

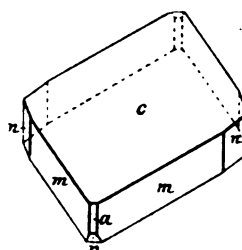
Aus absolutem Alkohol + Aether.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,2804 : 1 : 1,7249; \beta = 58^{\circ} 40\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{230\}$ ,  $r\{101\}$ . Die Substanz krystallisirt aus ihrer Lösung in dünnen, farblosen oder hellgelben Blättchen, welche sehr glänzend und durchsichtig sind (Fig. 44). Die Basisfläche herrscht stark vor;  $m$  ist breiter als  $n$  entwickelt;  $r$  fehlt öfters und ist sehr klein; von  $a$  sind nur Andeutungen vorhanden, oder es fehlt gänzlich. Nur einmal war diese Form messbar.

Fig 44.



	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*58^{\circ} 40\frac{1}{2}'$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$*95 \ 7$	—
$c : r = (001) : (101)$	$*75 \ 20$	—
$m : c = (110) : (001)$	$69 \ 25$	$69^{\circ} 27\frac{1}{2}'$

	Gemessen:	Berechnet:
$m:n = (110):(230) =$	$41^{\circ} 3'$	$41^{\circ} 4\frac{1}{2}'$
$n:n = (230):(\bar{2}30)$	$62 42$	$62 44$
$n:c = (230):(004)$	$74 26\frac{1}{2}$	$74 48$
$m:r = (110):(10\bar{1})$	$61 56$	$62 2\frac{1}{2}$
$m:a = (110):(100)$	$47 40\frac{1}{2}$	$47 33\frac{1}{2}$

Die Winkelwerthe differiren an den einzelnen Individuen bis zu  $40'$ . Die hier verzeichneten Winkel sind die arithmetischen Mittel sämtlicher Beobachtungen.

Spaltbarkeit: Gut nach  $n\{120\}$ ; unvollkommen nach  $(010)$ .

Mit Alkohol wurden auf  $(004)$  dreieckige oder trapezförmige Aetzeindrücke erhalten, welche die monoklin-prismatische Symmetrie deutlich be-  
weisen.

Die Dichte ist 1,645 bei  $18^{\circ}$  C.

Die topischen Axen sind:  $\chi:\psi:\omega = 5,4483:4,0218:6,9252$ .

Optisches Verhalten: Auf den Flächen von  $m$  sind die Auslöschungs-  
schiefen symmetrisch zur Combinationskante zweier benachbarten Flächen  
gelegen; auf  $(110)$  und  $(1\bar{1}0)$  betrug die Schiefe gegen die Basisfläche ca.  $40^{\circ}$ .

Die Axenebene ist  $(010)$ . Eine Axe ist durch  $(004)$  unter ca.  $43^{\circ}$  mit  
der Normale auf  $(004)$  sichtbar im spitzen Winkel  $a:c$ .

Stark geneigte Dispersion:  $\rho > \nu$ . Die Doppelbrechung ist von posi-  
tivem Charakter. Eine annähernde Bestimmung des Axenwinkels in Olivenöl  
(1,477), ergab als Werth ca.  $90^{\circ}$ .

Die Axe  $c$  ist gleich  $4\frac{1}{2}a$  des 2-Chlor-5-Nitroderivates; auch der Nei-  
gungswinkel  $\beta$  der Axen  $a:c$  ist in beiden Fällen vergleichbar.

#### 15b. 4-Chlor-3-Nitrobenzoesäureamid $C_6H_3Cl(NO_2).CO(NH_2)$ . Schmp. $156^{\circ}$ C.

(Montagne, l. c. 62.) Aus absolutem Alkohol + Aether.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 4,4048:4:0,9425; \beta = 70^{\circ} 55'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{004\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{\bar{1}01\}$ . Weiter  
waren in einem Falle noch zwei Pyramiden da (positiv), welche an den  
Ecken  $m$ ,  $b$ ,  $c$  gelegen waren. Citronengelbe, nach  $c$  abgeplattete Nadeln  
mit stark glänzenden Flächen, welche aber in Folge zahlreicher Parallel-  
verwachsungen öfters sehr mangelhaft ausgebildet sind. Die Basis ist vor-

herrschend und liefert sehr scharfe Reflexe; dann  
folgen  $\{100\}$  und  $\{110\}$ , während  $\{\bar{1}01\}$  und  $\{010\}$   
sehr schmal anwesend sind. Die Pyramiden-  
flächen waren sehr klein und zu Messungen uu-  
brauchbar; ihre Symbole sind wohl mehr complicirt.



Fig. 12.

Die Krystalle sind stark nach der Orthodiagonale verlängert (Fig. 12).



	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (00\bar{1}) =$	$*109^{\circ} 5'$	—
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	$*62 \quad 3\frac{1}{2}$	—
$a : m = (100) : (110)$	$*46 \quad 9\frac{1}{2}$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$87 \quad 39$	$87^{\circ} 44'$
$m : c = (110) : (001)$	$76 \quad 54$	$76 \quad 54\frac{2}{3}$
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$47 \quad 8$	$47 \quad 4\frac{1}{2}$
$m : b = (110) : (010)$	$43 \quad 43$	$43 \quad 50\frac{1}{2}$
$b : a = (010) : (100)$	$90 \quad 5$	$90 \quad 0$

In einigen Zonen differiren die gemessenen Winkel bis zu  $6'$ .

Eine deutliche Spaltbarkeit, sowie Aetzfiguren konnte ich nicht beobachten.

Optisches Verhalten: Auf den Flächen von  $\{110\}$  war eine sehr geringe, symmetrisch gegen die Prismenkante orientierte Schiefe zu constatiren. Auf  $\{010\}$  beträgt sie ca.  $41^{\circ}$  gegen die Spur von  $\{001\}$ , und zwar im spitzen Winkel  $a : c$ . In der Orthodiagonalzone ist die Auslöschung  $\parallel b$  und bleibt dies bei Drehung um die Symmetrieaxe.

Für weitere optische Prüfung war das Material nicht geeignet.

Dichte: 1,504 bei  $18^{\circ}$  C.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 5,7294 : 5,1998 : 4,7448$ .

**15 c. 4-Chlor-8-Nitrobenzoësäuremonomethylamid**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO(NH.CH_3)$ .

Schmelzp.  $135\frac{1}{2}^{\circ}$  C. (Montagne, l. c. 63.) Aus absolutem Alkohol.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,9551 : 1 : 0,7144;$$

$$\beta = 58^{\circ} 45'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $s\{021\}$ . Sehr undeutliche, ziemlich schlecht ausgebildete Krystalle von citronengelber Farbe, welche nach  $\{100\}$  und  $\{110\}$  einigermassen abgeplattet sind (Fig. 13).

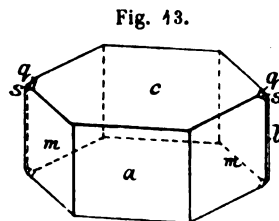


Fig. 13.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*58^{\circ} 45'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$*39 \quad 5$	—
$c : q = (001) : (011)$	$*34 \quad 46$	—
$m : b = (110) : (010)$	$50 \quad 55$	$50^{\circ} 55'$
$q : s = (011) : (021)$	$49 \quad 42$	$49 \quad 45$
$s : b = (021) : (010)$	$39 \quad 29$	$39 \quad 28$

Spaltbar unvollkommen nach  $\{100\}$ ; sonst wurde keine deutliche Spaltbarkeit gefunden. Die Flächen  $c$  und  $q$  sind parallel der Kante  $c : q$  gestreift oder geknickt;  $c$  giebt die besten Reflexe, dann folgen  $a$  und  $m$ .

Eine optische Untersuchung war durch die schlechte Beschaffenheit des Materials ausgeschlossen. Deshalb liegt hier immerhin die Möglichkeit einer rhombischen Symmetrie vor.

Dichte: 1,500 bei 20° C.

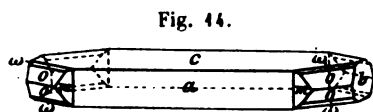
Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 5,9894 : 6,2706 : 4,4778$ .

**15 d. 4-Chlor-8-Nitrobenzoesäuredimethylamid**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(CH_3)_2$ .

Schmelzp. 113½° C. (Montagne, l. c. 63.) Aus Alkohol.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0,7446 : 1 : 1,3630.$$



Beobacht. Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{11.10.0\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{112\}$  (Fig. 14). Farblose, dünntafelige und stark glasglänzende Krystalle von tadellosem Bau.

Dichte: 1,441 bei 18° C.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (11.10.0) = 33^{\circ}52\frac{1}{2}'$		$34^{\circ}4\frac{1}{2}'$
$m : b = (11.10.0) : (010) = 56\ 7\frac{1}{2}$		$55\ 55\frac{1}{2}$
$c : \omega = (001) : (112) = 48\ 43$		$48\ 46$
$o : \omega = (111) : (112) = 17\ 36\frac{1}{2}$		$17\ 34$
$o : o = (111) : (11\bar{1}) = *47\ 19\frac{1}{2}$		—
$a : c = (100) : (001) = 89\ 58$		$90\ 0$
$b : c = (010) : (001) = 90\ 5$		$90\ 0$
$a : b = (100) : (010) = 89\ 56\frac{1}{2}$		$90\ 0$
$o : b = (111) : (010) = 42\ 53$		—
$o : b = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (010) = *42\ 53$		—
$\omega : b = (112) : (010) = 52\ 49\frac{1}{2}$		—

Die Reflexe auf  $a$ ,  $c$ ,  $b$  und  $m$  sind ausserordentlich scharf; auf  $o$  sind sie gut, auf  $\omega$  etwas matter;  $m$  ist wahrscheinlich ein Vicinalprisma, obgleich fast immer anwesend.

Spaltbarkeit: Die Krystalle spalten vollkommen parallel  $\{001\}$  und  $\{010\}$ , sehr gut nach  $\{110\}$ , oder  $\{111\}$  (?).

Optisches Verhalten: Auf den drei Pinakoïden ist die Auslöschung den Krystallaxen parallel. Die Axenebene ist  $\{001\}$ ; die Interferenzfigur zeigt nur Axendispersion, und zwar ist  $\rho > v$ . Die erste Mittellinie ist parallel der  $b$ -Axe. In Oel ist der Axenwinkel ca. 50° (annähernder Werth). Die Aetzfiguren auf  $a$  sind mit der erwähnten Symmetrie in Einklang.

Topische Axenverhältnisse:  $\chi : \psi : \omega = 4,0404 : 5,3860 : 7,3411$ .

**15e. 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäuremethylether**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO_2CH_3$ .

Schmelzp.  $83^{\circ}C$ . (Montagne, l. c. 62.) Aus Methylalkohol.

Triklin pinakoïdal.

$$a : b : c = 1,1545 : 1 : 1,4882.$$

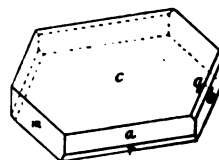
$$A = 88^{\circ}46'30'' \quad \alpha = 79^{\circ}46'58''$$

$$B = 115 \ 16 \ 0 \quad \beta = 126 \ 29 \ 40$$

$$C = 115 \ 16 \ 0 \quad \gamma = 126 \ 29 \ 40$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$  (Fig. 15). Ziemlich schlecht ausgebildete, farblose Blättchen.

Fig. 15.



	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$64^{\circ}44'$	—
$a : b = (100) : (010)$	$64 \ 44$	—
$b : c = (010) : (001)$	$91 \ 43\frac{1}{2}$	—
$a : r' = (100) : (101)$	$38 \ 13$	—
$r' : c' = (101) : (001)$	$77 \ 4$	$77^{\circ} \ 3'$
$c : q = (001) : (011)$	$54 \ 55$	—
$q : b = (011) : (010)$	$33 \ 21\frac{1}{2}$	$33 \ 21\frac{1}{2}$
$m' : c' = (110) : (001)$	$61 \ 52$	$61 \ 49\frac{1}{2}$
$m' : b = (110) : (010)$	$60 \ 41$	$60 \ 42\frac{1}{2}$
$m' : a' = (110) : (100)$	$54 \ 58$	$55 \ 3\frac{1}{2}$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Auf  $\{001\}$  ist die Auslöschungsrichtung ungefähr  $\parallel [010]$ ; auf  $\{100\}$  aber schief. Eine weitere Bestimmung war unmöglich.

Dichte: 1,522 bei  $18^{\circ}C$ .

Topisches Axenverhältniss:  $\chi : \psi : \omega = 5,8118 : 5,0344 : 7,4917$ .

**16. 3-Chlor-2-Nitrobenzoësäure**  $C_6H_3Cl(NO_2)CO_2H$ . Schmelzp.  $235^{\circ}C$ .

(Montagne, l. c. 54; Holleman, l. c. 212; Hübner und Ulrich, Ann. d. Chem. 222, 95.) Aus absolutem Alkohol + Aether.

Triklin pinakoïdal.

$$a : b : c = 0,8344 : 1 : 0,7580.$$

$$A = 101^{\circ}34'20'' \quad \alpha = 91^{\circ}29'$$

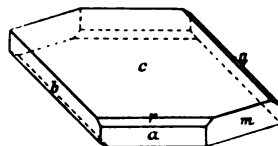
$$B = 61 \ 53 \ 0 \quad \beta = 64 \ 9\frac{1}{2}$$

$$C = 67 \ 37 \ 0 \quad \gamma = 70 \ 39$$

Beobacht. Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ . Farblose, anscheinend hexagonale Blättchen, welche sehr durchsichtig sind und starken Glasglanz besitzen (Fig. 16).

Stark nach der Basis abgeplattet, nach  $\{001\}$  herrschen  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{110\}$  vor;  $q$  und  $r$  sind nur untergeordnet,

Fig. 16.



obgleich ganz gut messbar, vorhanden. Die Reflexe sind, mit Ausnahme deren auf  $r$ , ziemlich scharf.

	Gemessen:	Berechnet:
$b : c = (010) : (001) =$	$*78^{\circ}25\frac{3}{4}'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$*418 \quad 7$	—
$a : b = (\overline{1}00) : (010)$	$*67 \quad 37$	—
$m : c = (110) : (001)$	$*74 \quad 13\frac{3}{4}$	—
$q : b = (011) : (010)$	$*46 \quad 41$	—
$m : a = (110) : (100)$	$44 \quad 15$	$44^{\circ}13'$
$m : b = (110) : (010)$	$68 \quad 12$	$68 \quad 10$
$q : b = (011) : (001)$	$31 \quad 44\frac{3}{4}$	$31 \quad 44\frac{1}{2}$
$r : a = (101) : (100)$	$60 \quad 54$	$60 \quad 53$
$r : c = (101) : (001)$	$57 \quad 13$	$57 \quad 13\frac{3}{4}$

Die Uebereinstimmung von gemessenen und berechneten Winkeln ist eine ziemlich befriedigende.

Spaltbarkeit: Eine gute Spaltbarkeit ist parallel  $m\{110\}$  vorhanden.

Die auf  $(001)$  mit Alkohol und Aether erhaltenen Aetzfiguren hatten die Gestalt unregelmässiger, sehr stumpfwinkliger Dreiecke, deren längere Seite fast parallel der Kante  $m : c$  ist. Sie sind übrigens vollkommen asymmetrisch, und stimmen daher mit der erwähnten Symmetrie.

Optisches Verhalten: Auf allen Flächen ist die Auslöschung schief in Bezug auf die Begrenzungselemente des Krystalls, nur auf  $\{001\}$  ist sie fast senkrecht zur Kante  $m : c$ ; auf  $\{100\}$  macht sie einen Winkel von ca.  $41^{\circ}$  mit der Kante  $a : r$ .

Die optische Axenebene neigt unter ca.  $51\frac{1}{2}^{\circ}$  gegen die Verticalaxe; ihre Spur auf  $\{001\}$  ist fast parallel der Kante  $m : c$ .

Eine ausserordentlich starke Dispersion der Mittellinien und optischen Axen liegt vor; die Farbenvertheilung des Interferenzbildes lässt keine Symmetrie erkennen.

Die Dispersion zeigt sich  $\rho > v$ . Starke Doppelbrechung.

Die Dichte ist 1,566 bei  $18^{\circ}$  C.

Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 5,2179 : 6,2535 : 4,7401$ .

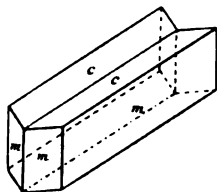
**17. 2-Chlor-3-Nitrobenzoesäure  $C_6H_3Cl(NO_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $185^{\circ}$  C.**

(Holleman, l. c. 209.) Aus 95% Alkohol.

Fig. 17.

Monoklin prismatisch.

$$a : b = 1,5455 : 1; \beta = 54^{\circ}23'.$$



Die Krystalle dieser Säure, welche bei der Nitrirung der Orthochlorbenzoesäure neben dem 2-Chlor-5-Nitroderivat in geringer Menge entsteht, krystallisieren aus Alkohol in farblosen, platten Nadeln, welche monokline Zwillinge nach  $\{110\}$  vorstellen, die stark

nach zwei Prismenflächen entwickelt sind (Fig. 17).

Dichte: 1,662 bei 18° C.

Das Verhältniss  $a : c$  konnte in Folge des Fehlens von geeigneten Endflächen nicht bestimmt werden.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*101^{\circ}52'$	—
$m : m = (110)_1 : (\bar{1}\bar{1}0)_2$	23 42	—
$m : c = (110) : (001)$	$*68\ 28$	—
$m : c = (\bar{1}\bar{1}0) : (001)$	111 31	$111^{\circ}32'$

Die Krystalle spalten vollkommen nach  $\{110\}$ ; die Auslöschung auf dieser Fläche, welche symmetrisch zur Combinationskante  $m : m$  liegt, beträgt ungefähr 25° gegen diese Kante.

18. 2-Amido-3-Nitrobenzoësäure  $C_6H_3(NH_2)(NO_2).CO_2H$ . Schmelzp. 204° C.

(Holleman, l. c. 209.) Aus 95% Alkohol.

Diese Amidosäure krystallisirt aus Alkohol in Form rectangulärer, schön orangeroth gefärbter Blättchen. Die Krystalle zeigen öfters sogen. Sanduhrstructur.

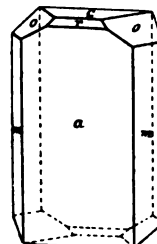
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,5246 : 1 : 2,4776; \beta = 88^{\circ}56\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $o\{114\}$  (Fig. 18).

Dichte: 1,558 bei 15° C.

Fig. 18.



	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*88^{\circ}56\frac{1}{2}'$	—
$c : r = (001) : (101)$	$*57\ 37\frac{1}{2}$	—
$m : a = (110) : (100)$	$*56\ 43\frac{1}{2}$	—
$a : r = (100) : (101)$	31 18 $\frac{1}{2}$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	66 30	$66^{\circ}33'$
$a : o = (100) : (114)$	70 58 (ca.)	71 10
$o : c = (114) : (001)$	36 26 (ca.)	36 6
$m : c = (110) : (001)$	89 25	89 25
$m : r = (110) : (101)$	—	62 3
$o : b = (114) : (010)$	—	60 30

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht aufgefunden.

Optisches Verhalten: Die Auslöschung in der Orthodiagonalzone ist parallel; auf  $\{110\}$  ist die Schiefe gegen die Verticalaxe nur gering. Die Axenebene ist  $\{010\}$ ; ausserordentlich starke, und zwar geneigte Dispersion, mit  $\rho > \nu$  in Cedernöl. Eine Axe ist fast normal zu  $\{101\}$ , die andere ist zu  $\{001\}$  nur wenig geneigt.

Die Krystalle zeigen relativ starken Pleochroismus: auf  $\{100\}$  sind

sie für Schwingungen parallel (400):(004) gelb, für solche parallel (400):(040) blutroth.

Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 4,7894 : 3,4414 : 7,7652$ .

**19a. 3-Chlor-6-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $138\frac{1}{2}^{\circ}C$ . (Montagne, l. c. 54; Holleman, l. c. 213.) Aus absolutem Alkohol + Aether.

Diese Säure entsteht in grösster Menge beim Nitriren der Meta-Chlorbenzoesäure, daneben in geringer Quantität die 3-Chlor-2-Nitrobenzoesäure.

Triklin pinakoidal.

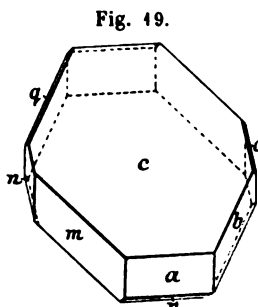
$$a : b : c = 0,9516 : 1 : 0,8476.$$

$$A = 118^{\circ}22\frac{3}{4}' \quad \alpha = 90^{\circ}2\frac{3}{4}'$$

$$B = 131 \quad 35 \quad \beta = 121 \quad 46$$

$$C = 135 \quad 44 \quad \gamma = 127 \quad 26$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{040\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $m\{1\bar{1}0\}$ ,  $n\{1\bar{2}0\}$ ,  $q\{04\bar{1}\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $o\{1\bar{2}1\}$ ,  $\omega\{331\}$ . Die Substanz krystallisirt aus oben angegebener Lösung in relativ grossen, citronengelben Krystallen (Fig. 49), welche aber in Folge radialer Verwachsungen öfters sehr mangelhaft ausgebildet sind. Die Krystalle sind ziemlich flächenreich und haben starken Glanz. Die Fläche  $c$  ist stark vorherrschend; sie ist in den meisten Fällen gewölbt und abgerundet durch Vicinalflächen, so dass dadurch die Messungen sehr erschwert werden. Die Flächen  $b$  und  $m$  sind gleich stark entwickelt; dann folgen  $a$  und  $n$ . Die Flächen  $q$  und  $r$  geben, wie die übrigen, noch sehr gute Reflexe;  $o$  ist aber zu matt um Messungen zu gestatten, und  $\omega$  ist nur angedeutet; ihr Symbol ist nicht einmal ganz sicher.



Die gemessenen und berechneten Winkel sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (004) =$	$48^{\circ}25'$	—
$c : b = (004) : (040)$	$64 \quad 37\frac{1}{4}$	—
$b : a = (040) : (100)$	$44 \quad 49$	—
$m : a = (1\bar{1}0) : (100)$	$53 \quad 18\frac{1}{2}$	—
$q : b = (04\bar{1}) : (040)$	$63 \quad 50\frac{1}{4}$	—
$m : b = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0)$	$97 \quad 37\frac{1}{2}$	—
$q : c = (0\bar{1}1) : (004)$	$54 \quad 32\frac{1}{2}$	—
$n : b = (1\bar{2}0) : (040)$	$37 \quad 58\frac{1}{2}$	$37^{\circ}44\frac{1}{2}'$
$n : a = (1\bar{2}0) : (100)$	$82 \quad 43\frac{1}{2}$	$82 \quad 3\frac{1}{2}$
$n : m = (1\bar{2}0) : (1\bar{1}0)$	$44 \quad 9$	$44 \quad 15$

	Gemessen:	Berechnet:
$m : c = (1\bar{1}0) : (001) =$	—	$66^{\circ} 39\frac{3}{4}'$
$r : c = (10\bar{1}) : (001)$	$73^{\circ} 7\frac{1}{2}'$	$73^{\circ} 4'$
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	$58^{\circ} 27\frac{1}{4}'$	$58^{\circ} 34'$

Die Winkelwerthe differiren an den einzelnen Krystallen bis zu  $15'$ .

Eine deutliche Spaltbarkeit und Aetzfiguren konnte ich nicht erkennen.

Optisches Verhalten: Ueberall schiefe Auslöschung. Durch  $\{001\}$  ist eine optische Axe fast senkrecht zu sehen. Die Farbenvertheilung des Interferenzbildes ist eine völlig asymmetrische; Dispersion und Doppelbrechung sind beide sehr stark. Die Axenebene ist fast parallel  $\{100\}$ .

Die geometrische Analogie äussert sich deutlich bei Vertauschung der  $a$ - und  $c$ -Axen bei diesem und dem 3-Chlor-2-Nitroderivate. Das Weitere darüber findet man in der Folge (vergl. S. 300).

Dichte: 1,593 bei  $18^{\circ}$  C.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 6,4048 : 6,4153 : 5,4374$ .

**19b. 3-Chlor-6-Nitrobenzoësäuremethylether**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.OCH_3$ .

Schmelzp.  $48\frac{1}{2}^{\circ}$  C. (Literatur: wie bei der Säure S. 296.)

Der Methyläther der oben beschriebenen Säure ist ebenfalls triklin. Die Ausbildung der Krystalle ist so schlecht, dass nur folgende Bestimmungen möglich waren.

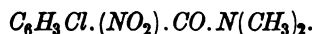
Die Krystalle sind tafelig nach der Basis  $c$ ; in der Zone  $c : a$  ist noch ein Makrohemidoma bemerkbar; gemessen wurde:

$$\begin{aligned} a : r &= 43^{\circ} 17' 0'' \\ a : c &= 76^{\circ} 57' 30'' \\ c : r &= 59^{\circ} 30' 30'' \end{aligned}$$

Auf der Fläche  $c$  betrug die Auslöschungsschiefe gegen die Kante  $c : a$  circa  $6^{\circ}$ .

Die Dichte ist 1,453 bei  $18^{\circ}$  C.

**19c. 3-Chlor-6-Nitrobenzoësäuredimethylamid**



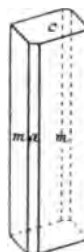
Schmelzp.  $104\frac{1}{2}^{\circ}$  C. (Montagne, l. c. 60.) Aus Ligroin + Alkohol.

Monoklin prismatisch.

$$a : b = 1,4662 : 1; \beta = 79^{\circ} 47' 45''.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ . Blassgelbe oder weisse Säulen, welche öfter mit einander verwachsen sind; die Krystalle sind meist undurchsichtig. Nach  $\{110\}$  langgestreckte Säulen, durch  $\{001\}$  begrenzt; die Flächen von  $\{100\}$  sind sehr schmal. Die Krystalle sind oft mangelhaft ausgebildet und liefern wiederholte Reflexe. Die  $c$ -Axe ist in Folge des Fehlens geeigneter Endflächen nicht zu bestimmen (Fig. 20).

Fig. 20.



	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$79^{\circ} 47\frac{3}{4}'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$55\ 46\frac{3}{4}$	—
$m : m = (\overline{1}\overline{1}0) : (\overline{1}\overline{1}0)$	$69\ 26\frac{3}{4}$	$69^{\circ} 26\frac{3}{4}'$
$m : c = (110) : (001)$	$84\ 42\frac{1}{2}$	$84\ 42\frac{1}{2}$

Die an einzelnen Individuen beobachteten Winkelwerthe differiren in einigen Fällen bis 30'.

Eine deutliche Spaltbarkeit, sowie gute Aetzfiguren konnte ich nicht beobachten.

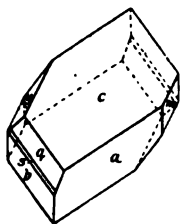
Optisches Verhalten: Die auf den Flächen von {110} gemessene Auslöschungsschiefe betrug ca.  $6\frac{1}{2}^{\circ}$  und war symmetrisch orientirt zur Combinationskante (110) : ( $\overline{1}\overline{1}0$ ).

Die Axenebene ist  $\perp$  zu {010}; die Dispersion ist ziemlich stark, und zwar ist  $\varrho < \nu$ . Eine weitere Untersuchung wurde durch die mangelhafte Beschaffenheit des Materials ausgeschlossen.

Die Dichte ist 1,442 bei 18° C.

**20a. 3-Brom-6-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_3Br(NO_2).CO_2H$ . Schmelzpt. 140° C.  
(Holleman, l. c. 215.) Aus Alkohol.

Fig. 24.



Die Substanz hat ein ausserordentlich grosses Krystallisationsvermögen, so dass Krystalle von 2 cm<sup>3</sup> gar keine Seltenheit sind.

Trotzdem sind die einzelnen Individuen sehr schlecht ausgebildet, da sie meist ganz krumme oder sehr schlecht spiegelnde Flächen besitzen. Der Habitus ist tafelig nach  $c$  (Fig. 24).

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0,9216 : 1 : 1,0633.$$

$$\alpha = 126^{\circ} 50' \quad A = 112^{\circ} 24'$$

$$\beta = 130\ 42\frac{1}{2} \quad B = 118\ 53\frac{1}{2}$$

$$\gamma = 56\ 43 \quad C = 74\ 56$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{0\overline{1}1\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $y\{\overline{1}\overline{1}2\}$  ausserdem noch sehr schmal  $s\{0\overline{2}1\}$ .

Dichte: 1,920 bei 18° C.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : b = (100) : (010) =$	$445^{\circ} 4'$	—
$b : c = (010) : (001)$	$67\ 36$	—
$c : a = (001) : (100)$	$61\ 6\frac{1}{2}$	—
$q : c = (01\overline{1}) : (00\overline{1})$	$54\ 41\frac{1}{2}$	—
$m : a = (110) : (100)$	$47\ 28$	—
$b : s = (010) : (02\overline{1})$	$34\ 39$ (ca.)	$35^{\circ} 46'$
$c : m = (001) : (110)$	$43\ 54$ (ca.)	$44\ 22\frac{1}{2}$
$m : y = (110) : (11\overline{2})$	$98\ 37$ (ca.)	—



	Gemessen:	Berechnet:
$y : c = (11\bar{2}) : (00\bar{1}) = 38^{\circ}20' \text{ (ca.)}$	—	—
$q : a = (0\bar{1}1) : (100) = 52^{\circ}57' \text{ (ca.)}$	—	—

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; die Krystalle sind ziemlich weich und biegsam.

Optisches Verhalten: Die Auslöschung war schief; das Material liess jedoch keine genauen Bestimmungen zu, hauptsächlich weil die Flächen fast alle gewölbt und krumm waren.

Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 5,1780 : 5,8986 : 5,9743$ .

Diese Axenverhältnisse sind mit denjenigen der correspondirenden 3-Cl-6-NO<sub>2</sub>-Säure durchaus vergleichbar, obgleich eine directe Isomorphie nicht vorliegt.

**20b. 3-Brom-6-Nitrobenzoësäures Natrium**  $C_6H_3Br(NO_2).CO_2Na + 3H_2O$ .

Lit.: Levin, diese Zeltschr. 7, 518. Aus Wasser.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,0710 : 1 : 0,9964$ ;  $\beta = 53^{\circ}48'$ .

**Trichlornitroderivate.**

**21a. 2-4-6-Trichlor-8-Nitrobenzoësäure**  $C_6HCl_3(NO_2).CO_2H$ . Schmp.  $169\frac{1}{2}^{\circ}C$ .

Lit.: Jaeger, N. Jahrb. f. Min. etc. 1903, 8.

a. Monoklin prismatisch.  $a : b = 1,8740 : 1$ ;  $\beta = 75^{\circ}8'$ . Dichte: 1,778.

b. Mit Chloroform.  $a : b : c = 0,6540 : 1 : 0,3333$ ;  $\beta = 76^{\circ}5\frac{1}{2}'$ .

**21b. 2-4-6-Trichlor-8-Nitrobenzoësäureamid**  $C_6HCl_3(NO_2).CO.NH_2$ .

Schmelzp.  $228\frac{1}{2}^{\circ}C$ . Lit.: Jaeger, ebenda S. 40.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,5933 : 1 : 1,0023$ ;  $\beta = 65^{\circ}2'$ .

Dichte: 1,705 bei  $45^{\circ}C$ .  $\chi : \psi : \omega = 7,6454 : 4,7794 : 4,7904$ .

**21c. 2-4-6-Trichlor-8-Nitrobenzoësäuremonomethylamid**

$C_6HCl_3(NO_2).CO.NH.CH_3$ . Schmelzp.  $217\frac{1}{4}^{\circ}C$ .

Lit.: Jaeger, ebenda S. 42.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,1295 : 1 : 0,7412$ .  $\beta = 74^{\circ}46'$ .

Dichte: 1,626 bei  $45^{\circ}C$ .  $\chi : \psi : \omega = 6,8748 : 6,0916 : 4,3288$ .

**21d. 2-4-6-Trichlor-8-Nitrobenzoësäuremonomethylnitramid**

$C_6HCl_3(NO_2).CO.N(NO_2)CH_3$ . Schmelzp.  $148\frac{1}{2}^{\circ}C$ .

Lit.: Jaeger, ebenda S. 45.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,3040 : 1 : 0,3937$ ;  $\beta = 85^{\circ}29'$ .

Dichte: 1,722 bei  $45^{\circ}C$ .  $\chi : \psi : \omega = 3,5343 : 11,7229 : 4,6488$ .

**21e. 2-4-6-Trichlor-8-Nitrobenzoësäuredimethylamid**

$C_6HCl_3(NO_2).CO.N(CH_3)_2$ . Schmelzp.  $111\frac{1}{2}^{\circ}C$ .

Lit.: Jaeger, ebenda S. 47.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,1164 : 1 : 1,1171$ ;  $\beta = 50^{\circ}5\frac{1}{2}'$ .

Dichte: 1,579.  $\chi : \psi : \omega = 6,4954 : 5,8182 : 6,4995$ .

Die chemische Literatur dieser letzten Verbindungen kann man jetzt in der unterdessen erschienenen Abhandlung des Herrn Dr. Montagne finden: Rec. Trav. d. Chim. d. Pays-Bas 21, 380.

§ 5. Die im Vorigen angestellten Beobachtungen geben zu den folgenden Discussionen Veranlassung.

In erster Reihe ist aus den oben angegebenen Daten ersichtlich, dass das Aequivalentvolum von Säure bis zum correspondirenden Dimethylamid in Grösse stets zunimmt. Als Beispiele seien hier genannt:

	V
I. 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäure	122,49
Amid	133,58
Methylamid	143,00
Dimethylamid	158,57
II. 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure	125,34
Amid	132,08
Dimethylamid	157,69
III. 2-4-6-Trichlor-5-Nitrobenzoësäure	152,44
Amid	158,06
Methylamid	174,35
(Methylnitramid)	(190,76)
Dimethylamid	188,44

Weiter sind von den isomeren Chlornitrosäuren diejenigen mit kleinstem Aequivalentvolum die am meisten symmetrischen:

	V	
2-Chlor-3-Nitrobenzoësäure	121,24	monoklin
4-Chlor-3-Nitrobenzoësäure	122,49	monoklin
2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure	125,34	monoklin
3-Chlor-6-Nitrobenzoësäure	126,49	triklin
3-Chlor-2-Nitrobenzoësäure	128,67	triklin

Dann möchte ich noch auf eine Thatsache hinweisen, welche mir für die Chemie von besonderer Wichtigkeit zu sein scheint. Ich habe schon viele Male beobachten können, dass, wenn bei bestimmten chemischen Reactionen sich mehrere isomere Derivate gleichzeitig bilden, die Krystallformen solcher gleichzeitig entstehender Verbindungen gewöhnlich dieselbe Symmetrie und analoge Parameter zeigen. Man vergleiche hier z. B. 2-Chlor-5-Nitro- und 2-Chlor-3-Nitrobenzoësäure einerseits — und 3-Chlor-6-Nitro- und 3-Chlor-2-Nitrobenzoësäure andererseits! Es scheint mir diese Thatsache für die Erforschung des Mechanismus solcher Vorgänge zukünftig von grosser Bedeutung.

Was die topischen Axen dieser isomeren Verbindungen anbelangt, so sind diese in der Tabelle S. 304 neben einander gestellt; auch sind darin diejenigen der 2-4-6-Trichlor-3-Nitroderivate eingetragen, und in einer besonderen Reihe einige vermischte Derivate; über die übrigen Axenverhältnisse bei anderen Körpern, von welchen nur das Verhältniss zweier Axen berechnet werden konnte, sehe man zum Vergleiche den Text nach.

Bei der Reihe der 4-Cl-3-NO<sub>2</sub>-Benzoësäurederivate, welche am vollständigsten ist, ersieht man die merkwürdige Beziehung, dass die aufeinanderfolgenden Substitutionen in der Carboxylgruppe die Molekularabstände im Krystallgitter in den Richtungen der *a*- und *b*-Axen vergrössern, in

Tabelle der topischen Axen.

	4-Cl-3-NO <sub>2</sub>	2-Cl-5-NO <sub>2</sub>	3-Cl-6-NO <sub>2</sub>	3-Cl-2-NO <sub>2</sub>	2-4-6-Trichlor-3-NO <sub>2</sub>
Säure	5,1488 : 4,0218 : 6,9232	3,1606 : 2,7648 : 16,6198	6,1018 : 6,4153 : 5,4374	5,3179 : 6,2535 : 4,7401	— — —
Amid	5,7291 : 5,1998 : 4,7448	11,8890 : 2,1432 : 5,3941	— — —	— — —	7,6151 : 4,7794 : 4,7904
Methylamid	5,9891 : 6,2706 : 4,4778	— — —	— — —	— — —	6,8748 : 6,0916 : 4,3288
Methylnitramid	— — —	— — —	— — —	— — —	3,3313 : 11,7229 : 4,6188
Dimethylamid	4,0104 : 5,3860 : 7,3411	5,9900 : 4,0383 : 9,3511	— — —	— — —	6,4934 : 5,8182 : 6,4995
Methyläther	5,8118 : 5,0841 : 7,4917	— — —	— — —	— — —	— — —

	o-Cl-Benzoesäure	m-Cl-Benzoesäure	p-Cl-Benzoesäure	Vermischte Verbindungen:	
Säure	5,6884 : 8,5079 : 2,1184	— — —	3,6968 : 2,9022 : 9,6623	p-Brombenzoesäuremethylether:	
Amid	— — —	— — —	— — —	8,3923 : 6,4880 : 2,5242	
Methylamid	4,4929 : 4,8985 : 5,7601	— — —	— — —	2-Cl-5-NH <sub>2</sub> -Benzoesäure:	
Methylnitramid	— — —	— — —	— — —	5,6271 : 3,0464 : 7,9963	
Dimethylamid	— — —	6,016 : 4,405 : 5,665	— — —	2-NH <sub>2</sub> -3-NO <sub>2</sub> -Benzoesäure:	
Methyläther	— — —	— — —	5,1781 : 2,7774 : 9,5153	4,7894 : 3,1444 : 7,7652	
				3-Br-6-NO <sub>2</sub> -Benzoesäure:	
				5,1780 : 5,8986 : 5,9748	

jener der *c*-Axe verringern bis zum Methylamid; dass aber die Einführung der zweiten Methylgruppe in NH<sub>2</sub>, die Verhältnisse gerade umkehrt! Bei den Derivaten der 2-4-6-Trichlor-3-Nitrosäure ist aber von einem derartigen Zusammenhange nichts zu spüren.

Ueberdies muss es auffallen, wie wenig die isomeren Verbindungen einander ähneln. Die Ursache dieser Thatsache, welche bei fast allen bisher untersuchten Kristallformen solcher isomeren Substanzen beobachtet wurde, werde ich in meiner nächsten Publication, worin ich beweisen werde, welche höchst merkwürdigen Relationen bei guter Wahl solcher isomeren Derivate bestehen können, näher auseinandersetzen.

## XVI. Auszüge.

---

**1. J. Koenigsberger** (in Freiburg i. Br.): **Zur optischen Bestimmung der Erze** (Centralbl. f. Min., Geol. und Pal. 1904, 195—197).

Zur Unterscheidung der optisch isotropen von den optisch anisotropen opaken Substanzen kann man die Beobachtung der Polarisation des an der Oberfläche anisotroper Substanzen reflectirten Strahles benutzen.

Zu diesem Zwecke wird über dem Objectiv ein Verticalilluminator angebracht, der das von einer seitwärts stehenden Lichtquelle herrührende Licht auf das Object wirft. Bei geeigneter Stellung wird das Licht direct reflectirt, geht durch den Verticalilluminator hindurch und gelangt durch eine Savart'sche Platte (zwei Kalkspathplatten unter  $45^{\circ}$  gegen die Axen geschnitten, gekreuzt gelegt, von 6 mm Dicke). Diese Platte muss so gelegt sein, dass die Streifen in der Mitte des Gesichtsfeldes erscheinen. Darüber befindet sich der eingeschobene Analysator. Das Ganze wird durch ein Fernrohr beobachtet.

Findet die Reflexion an einem anisotropen Medium statt, so zeigen sich farbige bzw. schwarze Streifen, je nach der Art der gewählten Lichtquelle. Die optische Orientirung des Präparates kann man dadurch festlegen, dass man das Verschwinden der Streifen beim Drehen beobachtet. Ref.: Erich Kaiser.

**2. P. Krusch** (in Berlin): **Ueber einige Tellurgoldsilberverbindungen von den westaustralischen Goldgängen** (Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal. 1904, 199—202).

**Derselbe:** **Die Tellurerze Westaustraliens** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1904, 9, 211—217).

Die namentlich in den Coolgardie-Goldfeldern ausgebeuteten westaustralischen Tellurerze [vgl. auch diese Zeitschr. 82, 178, 299; 83, 202] treten gangförmig in dünnstiefen Amphiboliten auf. Im Liegenden der Gänge zeigt sich ein scharfes Salband, während das Nebengestein im Hangenden von zahlreichen Quarz- und Tellurgoldtrümmern durchzogen ist.

Vier Proben dieser Tellurerze erwiesen sich als Tellurgoldsilber (siehe die Zusammensetzung auf S. 303).

I. Sylvanit. Silberweiss; mit vollkommener Spaltbarkeit.

II. Calaverit. Matt bronzegelb; mit gelblich grauem Strich und muschligem Bruch. Recht selten in Westaustralien.

III. Petzit. Stahlgrau bis eisenschwarz; mit muschligem Bruch. Ausserordentlich häufig auf den westaustralischen Tellurgoldgängen.

IV.  $(Ag, Au)_8Te_3$  [ $Ag: Au = 6:4$ ]. Blaugrau; mit Andeutungen von Spaltbarkeit. In dem Verhältnisse Edelmetalle: Tellur steht das Erz zwischen den Telluriden (Sylvanit, Calaverit) und den Ditelluriden (Petzit, Hessit), nähert sich aber am meisten dem Petzit.

	I. Sylvanit.	II. Calaverit.	III. Petzit.	IV. $(Ag, Au)_8Te_3$ $Ag: Au = 6:4$
Analytiker:	Dr. Wölbling:	Dr. Klüss:	Dr. Wölbling:	Dr. Wölbling:
<i>Au</i>	28,55	37,54	24,33	45,06
<i>Ag</i>	9,76	2,06	40,70	45,95
<i>Cu</i>	0,32	0,29	0,10	1,16
<i>Fe</i>	0,06	0,09	0,07	0,08
<i>Ni</i>	0,10	0,07	0,08	0,06
<i>Te</i>	60,83	58,63	32,60	36,90
<i>Se</i>	0,20	1,13	1,45	—
<i>S</i>	0,09	0,10	0,26	0,45
Gangart	0,05	0,23	0,12	0,22
<i>Sb</i>	—	—	—	0,12
<i>Zn</i>	—	—	—	0,04
Summe	99,96	100,14	99,71	100,04

An anderen Tellurgolderzen treten noch Coloradoit, Calgoorit, Krennerit und Hessit auf. Ausser diesen Tellurerzen finden sich noch: Eisenkies, Freigold (namentlich in den oberen Teufen, in denen durch die Zersetzung des Tellurgoldes das Freigold in Form eines feinen, staubartigen Beschlages, in Punkt- oder Sternform auf den Klüftflächen auftritt), Vanadinit und Arsenkies, Zinkblende, Wismuth und Bismutit (beide selten), sulfidische Kupfererze, gediegen Kupfer, ein dem Enargit nahe stehendes, aber weniger Schwefel enthaltendes Erz der Zusammensetzung:

Gangart	0,26
<i>Cu</i>	41,69
<i>Ag</i>	0,22
<i>Au</i>	0,12
<i>Fe</i>	4,76
<i>Zn</i>	2,68
<i>Ni</i>	0,15
<i>Pb</i>	0,10
<i>S</i>	28,43
<i>As</i>	16,87
<i>Sb</i>	4,30
<i>Te</i>	0,05

Scheelit, Quarz, Calcit.

Die Tellurerze wurden auf Absätze von Minerallösungen zurückgeführt, die als thermale Nachwirkungen tertiärer Eruptivgesteine zu betrachten seien.

Ref.: Erich Kaiser.

**8. J. Söllner** (in Strassburg i. E.): **Geognostische Beschreibung der schwarzen Berge in der südlichen Rhön** (Inaug.-Diss. d. Univ. Strassburg. — Jahrb. d. kgl. Preuss. geol. Landesanst. u. Bergakad. f. d. Jahr 1901, 22, 1—78).

Die petrographische Untersuchung der Basalte ergab folgende mineralogisch wichtigen Resultate:

In den Plagioklasbasalten vom Mittelberg, Knörzchen, Willemstopfelkuppel wurde an Olivin-Ausscheidungen Zwillingsbildung nach {021} beobachtet. Der Winkel der *c*-Axen beider Individuen wurde in günstigen Schnitten nach {100} zu  $80^{\circ}$ — $84^{\circ}$  (berechnet  $80^{\circ} 53'$ ) bestimmt. In dem Nephelinbasalt eines kleinen Durchbruches in dem Wäldchen Neugereut südlich vom Mittelberg bei Oberriedenberg fand sich dasselbe Zwillingsgesetz zum Theil in der Form von Durchwachungs-zwillingen. Gleichzeitige Zwillingsbildung nach {021} und {041} wurde in verschiedener Ausbildung beobachtet.

In einem Olivin des Basaltes vom Nordfusse der kleinen Kuppe nördlich vom Knörzchen wurde ein Zwilling zweier vererzter Picotitoktaëder beobachtet, der die Form der knieförmigen Zwillinge von Rutil nach {101} besitzt.

In einigen Basalten, die einerseits ihrer wesentlichen Zusammensetzung nach zu den Limburgiten und Nephelinbasalten zu stellen sind, denen gegenüber sie aber andererseits in dem besprochenen Gebiete eine geologisch selbständige Stellung besitzen, tritt an Stelle des Magneteisens Picotit in scharf ausgebildeten Krystallen (wahrscheinlich {110}), seltener in Fetzen oder in grösseren rundlichen Körnern ( $0,14$ — $0,008$  mm, ganz vereinzelt  $0,3$ — $0,5$  mm gross). Im Schlicke ist der Picotit rothbraun bis grünlichbraun durchsichtig. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt, da noch keine hinreichend grosse Menge aus dem Gestein isolirt werden konnte. Das Verhältniss der wesentlichen Gemengtheile eines Picotit führenden Limburgites des südlichen Durchbruches auf dem Lösersshag bei Oberbach ergab  $5,11\%$  Picotit,  $50,04$  Augit,  $17,28$  Olivin,  $26,29$  Glas, wobei die gesammte  $Cr_2O_3$ -Menge der Bauschanalyse auf Picotit verrechnet wurde.

Zahlreiche Phillipsit-Kryställchen bilden kleine Drusen in »Porzellanjaspis« vom Lösersshag bei Oberbach. Es sind Durchkreuzungszwillinge von {110}, {010}, {001}, entwickelt nach {001} und {011}; {010} liegt aussen.

Ref.: Erich Kaiser.

#### 4. Fr. Katzer (in Serajevo, Bosnien): Ueber die Zusammensetzung einer Goldseife in Bosnien (Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1901, 49, 277—280).

Proben aus den alluvialen Anschüttungen des Pavlovac-Baches, eines rechten Zuflusses der Fojnička, in welche er sich im Weichbilde der alten Bergstadt Fojnica (WNW. von Serajevo) ergiesst, wurden zunächst durch Handscheidung, dann mit dem Siebe in die verschiedenen grossen Bestandtheile zerlegt und die einzelnen Theile auf ihre Zusammensetzung untersucht. Es fanden sich in den Theile von 1 bis  $0,5$  mm Korngrösse gerundete Goldkörnchen, deren Form es nicht unmöglich erscheinen lässt, dass wenigstens ein Wachsthum der Körner durch Ausscheidung aus Lösungen innerhalb der Seife stattgefunden hat. Zum Theil zeigen sich auch Klümpchen und Körnchen von Mohn- bis mehr als Hirsekorngrösse, die keine Abrollung erkennen lassen, vielmehr theilweise deutliche Krystallaggregate mit hier und da ziemlich gut begrenzten winzigen Oktaëdern vorstellen. Daneben treten Hämatit, zum Theil in der Form von Eisenglimmer, Pseudomorphosen von Göthit nach Pyrit in der Form {210} oder {210} {111} {100}, zumeist nur wenig oder gar nicht abgerundet, Magnetit in grösseren, abgerollten Körnern und kleineren scharf ausgebildeten {111}, Quarz und Titaneisen neben verschiedenen Gesteinsbruchstücken auf.

Ref.: Erich Kaiser.

**5. W. Bodenbender** (in Cordoba, Argentinien): **Bleiglanz-, Vanadin- und Molybdänergang in der Provinz S. Luis, Argentinien, Südamerika** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1901, 9, 52—55).

In einem 2 m mächtigen, eischüssigen Quarze sind nieren-, linsen- oder knollenförmige Bleiglanzmassen eingehüllt.

Die den Bleiglanz umgebenden Theile sind (Ausfüllung des Ganges vom Salbande nach innen):

1. Zu beiden Seiten Quarz, compact oder porös, mit Limonit, Hämatit und geringem Goldgehalt.

2. Compacte oder cavernöse, eischüssige, körnige oder homogene Masse, bestehend aus  $\text{SiO}_2$  (als Eisensilicat),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ,  $\text{CO}_3\text{Pb}$ . Nester und Bänder von faserigem oder auch krystallisirtem, an  $\text{SiO}_2$  reichen Göthit. Das Carbonat wird als Plumbocalcit bezeichnet mit einem Gehalt an  $\text{MoO}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . In Hohlräumen finden sich: Chrysokoll, Cerussit, Vanadinit, kieselsaures Kupfer mit Molybdänsäure, grüne und gelbgrüne, sehr dünne Ueberzüge, die  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$  enthalten. In der Regel folgt das kiesel- und molybdänsaure Kupfer unmittelbar dem Absatze des Plumbocalcit oder der eischüssigen und kalkhaltigen Quarzgrundmasse. Die Vanadinate gehören zu den zuletzt gebildeten Mineralien.

3. Eine compacte, grauschwarze, 5 bis 10 mm breite Lage aus  $\text{CO}_3\text{Pb}$ ,  $\text{CO}_3\text{Ca}$  und wenig  $\text{SO}_4\text{Pb}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ , etwas  $\text{Fe}$  und sehr wenig Quarz bestehend. Im Inneren grün durch Malachit.

4. Sehr schmale Schicht  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , die allmählich übergeht in

5. eine homogene Zone von  $\text{PbS}$  mit etwas  $\text{CuS}$ , die nach innen den homogenen Charakter verliert und dann als

6. grobkörniger Bleiglanz (s. oben) ausgebildet ist.

An anderen Stellen ist im Plumbocalcit eingeschlossen ein citron- und orange gelbes Mineral in Tafeln oder in unregelmässigen Nestern, das sich gegenüber Wulfenit durch das über 7 liegende specifische Gewicht auszeichnet. Neben  $\text{MoO}_3$  und  $\text{PbO}$  enthält es  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}$ , etwas  $\text{Fe}$ . Verwachsen ist es mit sehr kleinen nadelförmigen Kryställchen, bestehend aus vanadinsaurem Blei mit  $\text{Cl}$  und geringen Mengen von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Eine genauere Bestimmung fehlt noch.

Der früher besprochene Wismuthspath aus der Provinz S. Luis (Auszug: diese Zeitschr. 85, 294) gehört nicht dem Gneiss, sondern einem Pegmatitstock an und wird begleitet von Wolframit, einem Tantalat oder Niobat, Phosphaten und Carbonaten von Kalk, Eisen und Mangan.

Vanadinmineralien treten in S. Luis und Cordoba in weiter Verbreitung, doch nirgends in grösseren Mengen auf.

Ref.: Erich Kaiser.

**6. W. Bodenbender** (in Cordoba, Argentinien): **Glimmer aus Argentinien** (Ebenda 55—56).

Der neuerdings aus Argentinien in den Handel kommende Glimmer stammt zumeist aus Gruben in der Provinz Cordoba, wo stock- oder gangförmige Pegmatite abgebaut werden. In den stockförmigen Vorkommen tritt der Glimmer in sehr unregelmässiger Anordnung und selten in grösseren Platten auf. In

den Gängen, welche vornehmlich am Abhange des Gebirges, sowie in dem Gebiete der Sierra Chica auftreten, sind die Bestandtheile regelmässiger angeordnet. Der Glimmer tritt in grossen Platten gegen das Contactgestein (Gneiss, Phyllit etc.) hin auf. Die Platten, von unregelmässigem Umriss, stehen bald senkrecht, bald quer zum Salbande. Die grösste Platte, die Verf. beobachtete, maass  $0,7 \times 0,4$  m bei 2 cm Dicke. Da der Glimmer aus unzersetztem Gestein stammt, zeichnet er sich durch seine Farbe aus: zum Theil ist er wasserklar, zum Theil auch gefleckt (vorwiegend Manganflecken)..

Ref.: Erich Kaiser.

**7. A. Hofmann** (in Příbram): **Antimonitgänge von Příčov in Böhmen** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1901, 9, 94—97).

In dem von den Alten fast unberührt gelassenen Gebiete sind die Antimonerze »vorzugsweise, wenn nicht ausnahmslos« an Kersantit gebunden, der einen mittelkörnigen Amphibol-Biotit-Granit durchbricht. Die Gangausfüllung besteht aus einem milchweissen oder bläulichen Hornstein mit entweder regellos eingestreuten oder radialstrahlig angeordneten Antimonitkrystallen. Stellenweise verfilzen sich die einzelnen Krystalle zu linsenförmig angeordneten derben Erzpartieen. Eine bläuliche bis fast schwarze Färbung des Hornsteines wird durch mikroskopisch kleine Antimonitkryställchen hervorgerufen.

Ref.: Erich Kaiser.

**8. Semper** (in Saarbrücken): **Beiträge zur Kenntniss der Goldlagerstätten des Siebenbürgischen Erzgebirges** (Abhandl. der kgl. Preuss. geologischen Landesanstalt. Neue Folge. Heft 88. Berlin 1900. S. I—XIV, 1—219. Ausführlicher Auszug der Lagerstättenverhältnisse von Hofmann in Zeitschr. f. prakt. Geol. 1901, 9, 186—194, 307—317).

[An dieser Stelle können selbstverständlich die eingehenden Beschreibungen der Lagerstätten nicht ausgezogen werden. Es ist daher im Folgenden nur der mineralogische Theil berücksichtigt, wozu die allgemeinen Erörterungen nur dann herangezogen sind, wenn sie für die Paragenesis besondere Beachtung verdienen.]

In dem südöstlichsten Theile der von dem Bihar beherrschten Gebirgsgruppe sind tertiäre Eruptivgesteine, die im einzelnen eine recht verschiedene Deutung erfahren haben, überaus verbreitet. An diese Eruptivgesteine oder an deren unmittelbare Nachbarschaft sind die Goldlagerstätten geknüpft innerhalb eines Dreieckes, das nach dem Vorgange von Pošepny und Szabó durch die Orte Broos, Offenbanya und Nagy Halmagy begrenzt wird. Innerhalb dieses Gebietes wurden schon von Pošepny vier Gruppen von Erzlagerstätten unterschieden: die von Offenbanya, von Verespatak, von Judenberg-Stanisza und das langgestreckte Csetrás-Gebirge.

#### A. Das Csetrás-Gebirge <sup>1)</sup>.

##### I. Das östliche Csetrás-Gebirge.

1. Die Tellur-Gold-Lagerstätten von Nagyág sind an quarzreiche Gesteine gebunden, die Verf. als Dacit bestimmte, welcher zunächst eine »propylitische« (»grünsteinartige«) Umwandlung durch Solfataren und dann eine »kaolinische« Zersetzung von den Gängen aus, die jetzt die Golderze führen, erlitten

<sup>1)</sup> Ein grosser Theil der Angaben ist dem in dieser Zeitschr. nicht ausgezogenen Werke »A. Primics, A Csetráshegység Geológiája és Ércztelére, Budapest 1896« entnommen. Vgl. auch diese Zeitschr. 22, 84.



hat. In dem Dacit sind drei verschiedene Spaltenbildungen zu unterscheiden: 1. Glauchgänge, 2. Erzklüfte, 3. taube Lettenklüfte. Der Glauch wird nach Verf. aus Reibungsbreccien gebildet, deren Bruchstücke ebenso wie ihr Kitt den zerbrochenen und zerriebenen Nebengesteinen entstammen.

Das allgemeine Streichen der Erzgänge steht in auffälliger Uebereinstimmung mit dem der Eruptionsspalte des Dacites. Die Ausfüllung der Nagyáger Erzgänge zeigte bei dem Fortschreiten des Erzbergbaues eine Aenderung derart, dass ebenso wie anderwärts die in den oberen Sohlen angetroffene mineralogische Mannigfaltigkeit der Gangausfüllungen mehr oder weniger verschwindet. Charakteristisch ist, dass Gold fast nur an Tellur gebunden auftritt: vorwiegend Nagyagit, etwas seltener Sylvanit, am wenigsten häufig Petzit und Krennerit (s. diese Zeitschr. 1, 617; 2, 209). Von geschwefelten Erzen sind am häufigsten Pyrit, Bleiglanz, Blende, Bournonit, Manganblende; seltener kommen Fahlerz, Glaserz, Markasit, Magnetkies und Antimonglanz vor. Das früher häufige Realgar ist jetzt seltener. Federerz (Heteromorphit) wurde vom Verf. mehrfach angetroffen. [Angaben darüber, ob es sich nicht um Antimonglanz handelt, fehlen, vgl. diese Zeitschr. 27, 49; Ref.] Gediegen Gold tritt selten auf kleinen Hohlräumen zwischen blättrigem Nagyagit auf; einmal auch drahtförmig. Arsen in zarten, napfförmigen Blättern auf Gyps. Von den Gangarten wurden beobachtet: zahlreiche Quarzvarietäten (Bergkrystall, Amethyst, Hornstein), Kalkspath, oft schön rosenrother Manganspath und Braunspath recht häufig, etwas seltener Gyps und Schwerspath.

Mit Inkey stellt Verf. folgende paragenetische Reihe auf: 1. Quarz [meist älteste Bildung, zuweilen auch in späteren Stadien]. 2. Sulfide. 3. Tellurerze und Gold. 4. Carbonate. 5. Antimonglanz, Arsen, Baryt, Gyps, Realgar.

Ueber die Beziehungen der edlen Erze zu den anderen Gangmineralien gelten folgende Erfahrungsregeln:

Zinkblende und Manganblende, die sich unter einander zu meiden pflegen, werden als ungünstige Zeichen angesehen. Realgar zeigt angeblich das Auftreten und Verschwinden reicher Anbrüche an. Quarz gilt stets als günstig, besonders aber deuten grauschwarzer Hornstein, Amethyst und ein weisser Quarz, der zellig ist durch die Auflösung früher eingewachsener Carbonate, auf gute Anbrüche.

2. Die Goldlagerstätten von Hondol (vgl. diese Zeitschr. 17, 509; 20, 316) führten das Freigold auf Gängen, die in einem quarzfreien Hornblendeandesit aufsetzen.

3. Die Goldlagerstätten von Toplicza-Magura und Troicza-Tresztia-Barbara treten ausser in Verbindung mit Andesit auch in einem Melaphyr auf, der ebenfalls durch die Einwirkung von Solfataren stark zersetzt ist. Die Erzgänge sind namentlich an den Melaphyr-Andesit-Contact gebunden und streichen parallel zu ihm. An Erzen treten auf: Freigold als älteste und secundär als jüngste Bildung, in feinblättrigen und moosförmigen Gestalten, Pyrrargyrit, Stephanit, Fahlerz, Bournonit, Kupferkies, Pyrit, an den auch hier das meiste Gold gebunden ist, Markasit, Bleiglanz, Zinkblende, Antimonglanz; als Gangarten Quarz und Kalkspath etwa in gleichen Mengen. Von geringerer Bedeutung sind: Baryt, Gyps, Aragonit, Manganspath und Braunspath. Die häufigsten Mineralassociationen sind nach Primics: Quarz mit Freigold, Kupferkies und Pyrit, Kalkspath (Manganspath), Gyps (Freigold); Quarz mit Freigold, Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit mit Quarz.

4. Die Goldlagerstätten von Boicza (vgl. diese Zeitschr. 17, 509; 19, 199) sind an einen Melaphyr gebunden, der von einem Quarzporphyr durch-

brochen wird, zu dem die zum Theil mit »Glauch« erfüllten Spalten Beziehungen aufweisen. Diesen wiederum folgen zumeist die Erzgänge, die in der Gangausfüllung zeigen: Freigold in Blatt- und Moosform; {100}, {111}; verzerrte {111}; gebogene, bisweilen ziemlich dicke Blättchen (nach v. Fellenberg); gediegen Silber; Antimonsilberblende; Stephanit; Silberglanz; Kupferkies; Bleiglanz; Zinkblende; Pyrit; Markasit; Zinkspath; Melanglanz; Auripigment; Fahlerz. An Gangarten treten auf: Kalkspath {0112}, {2134}, {2131}, {1010}; {*hhl*}; {2131}; 1) {2131}, {*hohi*}; {4041}, {0112}; {2131}, {4041}, {0221}, {0112}; {2131}, {4041}, {0221}; {2131}, {1010}, {0111}; {2351}, {2023}, {1010}, {0112}; Quarz (Hornstein, Zuckerquarz, seltener Amethyst; nach Primics auch Citrin, Chalcedon, Karneol, Achat und Jaspis); Gyps; Baryt; seltener Braun- und Manganspath. Quarzige Gangart soll dann mit reichen Anbrüchen verbunden sein, wenn sie eine mehr oder weniger violette Färbung angenommen hat. Die grössere Ergiebigkeit des Bergbaues in den oberen Teufen wird auf secundäre Concentration zurückgeführt.

Auch hier wird das Auftreten mit den tertiären Eruptivgesteinen in Verbindung gebracht, deren Herd in der Tiefe mit dem Quarzporphyr in Verbindung stehe.

5. Die Goldlagerstätten von Kisalmás-Porkura sind in dem südlich des Vurfu Porkuri-Gipfels am Preluka-Berge aufsetzenden, vom Verf. näher untersuchten Ludwig Stockwerke an eine mächtige Breccie geknüpft, welche den Contact des Melaphyrs mit dem ihn gangförmig durchbrechenden Dacit vermittelt. Das lockere Bindemittel der (Reibungs-)Breccie ist durchwachsen mit Kalkspath, Quarz und goldhaltigem Eisenkies. Letzterer zeigt {100}, gestreift durch {210}; {111}, {110}, {100}, {210} mit mehreren {*hkl*}. Grössere Krystalle, scheinbar in der Form von {111} mit schwach durch {110} abgestumpften Kanten, zeigen an den Ecken einen treppenförmigen Aufbau durch {100}, {210}, während an dem Aufbau der scheinbaren Oktaederflächen mehrere {*hkl*} theilnehmen (vgl. auch diese Zeitschr. 27, 95). Auf diesen Oktaederflächen hat sich auffallend dunkelgelbes Gold in anscheinend völlig derben Körnchen von Stecknadelkopf- bis Erbsengrösse abgesetzt. Der grösste Theil des Goldes ist an Pyrit gebunden. Ausser den von Primics schon angeführten Mineralien: Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Markasit, Auripigment, Braunspath, Quarz (Amethyst, Bergkrystall, Chalcedon), Analcim, Desmin, Natrolith, Gmelinit (wohl in Mandeln aus Melaphyr?) und dem von v. Fellenberg erwähnten gediegen Silber, fand Verf. noch Bournonit.

II. Das westliche Csetrás-Gebirge ist durch die grosse Verbreitung eines Hypersthen-Amphibol-Andesites charakterisirt.

6. Die Goldlagerstätten von Felső Kajanel (vgl. auch diese Zeitschr. 14, 387; 21, 155; 22, 84) sind an Dacit und Dacittuff gebunden, während sie in dem Andesit auskeilen. Das Freigold ist ausserordentlich silberreich. Silber kommt gediegen, sowie als Rothgültigerz und Chlorsilber, ferner in Fahlerz und Bleiglanz ausserordentlich häufig vor. Primics nennt noch an Gangmineralien: Zinkblende, Kupferkies, Kupferlasur, Arsenikalkies, Pyrit, Markasit, Baryt, Dolomit, Calcit, Gyps und Quarz. Als älteste Bildungen sind Quarz mit Freigold, Pyrit, Markasit, Kupferkies und Silbererze, als nächst jüngere Bleiglanz, Blende mit Pyrit und Kupferkies, Braunspath und Calcit, als jüngste: Braunspath, Baryt und Gyps mit Gold, Silber, Fahlerz, Kupferkies und Kupferlasur anzusehen.

1) Die folgenden Combinationen nach Primics (s. S. 306 Anmerk.).

7. Die Goldlagerstätten von Muszári (vgl. diese Zeitschr. 19, 499; 23, 500) zeigen ähnliche Gangmineralien wie auf den anderen Goldlagerstätten des Erzgebirges: Freigold, Pyrit, Markasit, Arsenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Quarz, Kalkspath, Braunspath, Baryt. Das von Weisz angegebene Vorkommen von Antimonit konnte nicht bestätigt werden.

Gold in Blättern und Blechen mit netzähnlicher Riefelung in Folge Verwachsung zahlreicher nach einer Oktaëderfläche gestreckter Kryställchen. Stellenweise ist die Lagerstätte ausserordentlich reich, so dass die Goldproduction des Grubenfeldes trotz geringer Ausdehnung die zweite Stelle im Siebenbürgischen Erzgebirge einnimmt.

8. Die Goldlagerstätten der Barza-Gruppe gruppieren sich um die Kuppe des Barza, von denen die Lagerstätten von Ruda, Barza und Valea Mori die höchste Goldproduction des Erzgebirges liefern. Die Erzgänge sind an einen stark grünsteinartig umgewandelten Andesit, Andesittuff und ein als erstarrter Schlammstrom gedeutetes schiefriges Gestein geknüpft. Als älteste Bildungen treten in der Regel derber Kalkspath und Quarz (Hornstein, grün gefärbter Quarz) auf; ungefähr gleichaltrig sind Gold, Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende; es folgt der derbe Manganspath (Valea Mori). Die Wände der zwischen diesen älteren Gangfüllungen gebliebenen Drusenräume sind mit Krystallen von Quarz und Kalkspath bedeckt, auf welchem wiederum Gold, Kupferkies, Pyrit, Markasit und Zinkblende aufgewachsen sind. Als jüngste Bildungen folgen Braunspath, Baryt und Gyps.

9. In den Goldlagerstätten des Czebeer Thales soll Freigold nur selten an Scharungen gefunden sein.

**B. Die Judenbergs-Stanisza-Gruppe** enthält nur in dürftigster Weise erschlossene Goldvorkommen.

10. Die Goldlagerstätten am Fericzel bei Stanisza (vgl. diese Zeitschr. 14, 387) zeigen bei einer vorwiegend aus Kalkspath bestehenden Gangart das Gold fast ausschliesslich in dem feinvertheilten oder zu derben Schnüren concentrirten Pyrit.

11. Die Goldlagerstätten bei Tekerö zeigen Erzgänge in einem »kaolinisch-kalkig« umgewandelten Melaphyr. Neben vorwiegend aus Kalkspath, weniger aus Quarz bestehender Gangart zeigte sich Gold in lichtgelben, blattförmig verzerrten Krystallen und Krystallaggregaten, goldführender Pyrit, Kupferkies und Zinkblende, nach Weisz auch Fahlerz und Bleiglanz.

12. Die Gold- und Tellurgold-Lagerstätten von Faczebáj zeigen gediegen Gold (in Oktaëdern, angeflogen und moosförmig [vgl. diese Zeitschr. 1, 4]; mit und in Eisenkies), gediegen Tellur, Fahlerz, Kupferkies, Buntkupfererz, Antimonsilber, Wismuthglanz, Bleiglanz, Malachit, Markasit, Eisenkies, Magnetkies, Realgar, Melanglanz, Tellurit.

13. Die Goldlagerstätten von Nagy-Almás sind an eine Reibungsbreccie gebunden, welche am Contacte zwischen Hornblende-Andesit und Karpathensandstein aufsetzt. Freigold ist mit den anderen Erzen, namentlich mit Antimonit, in fein vertheiltem Zustande innig gemengt.

#### C. Die Verespataker Gruppe.

14. Die Goldlagerstätten von Verespatak sind auf die quarzreichen Eruptivgesteine (Dacit mit quarzfreier Grundmasse, Rhyolith mit weisser quarzreicher Grundmasse, Rhyolith mit porös bimssteinartiger Grundmasse ohne Aus-

scheidungen von Quarz) des Boj-Kirnik-Gebirges, das Localsediment (Conglomerate, Breccien) und die Schichten des Karpathensandsteins beschränkt.

Die Lagerstätten im Dacit und in den Rhyolithen werden vielfach aus aneinander gereihten, unregelmässigen Hohlräumen gebildet. Die Ausfüllung zeigt im Affiniser Gebirge eine symmetrisch krustenförmige Anordnung: Zunächst den Salbändern Kalkspath, darauf schalenförmiger Manganspath mit Einsprengungen von goldhaltigem Pyrit oder Freigold, dann Quarz mit Pyrit und schwarze Manganblende. Mit Pyrit und Freigold durchwachsender Quarz hat die Spalte geschlossen. Die im Kirniker Berge aufgeschlossenen Gänge zeigen eine einförmigere Ausfüllung: Quarz, Pyrit, Freigold. Die sogenannten Silberklüfte zeigen wesentlich abweichenden Charakter: Quarz, Pyrit, Kupferkies, silberweisses Fahlerz, fein vertheilter Silberglanz (Silberschwärze), höchst selten gediegen Gold. Als Stöcke werden säulenförmige Lagerstätten bezeichnet, die an den Durchkreuzungsstellen mehrerer Gangspalten auftreten, in der Regel mit Eruptivbreccien verbunden. Die Lagerstätten der Csetatye, jener alten, aus der Römerzeit vielleicht schon stammenden, in den Gipfel des Boj wahrscheinlich durch Feuer setzen hineingearbeiteten Pingge, bestehen aus einem wirren Netz kurzer, unregelmässiger Klüfte, welche Dacit, Localsediment und Karpathensandsteinschollen durchschwärmen. In drusenförmigen Auslaugungen des Dacites, welche von schmalen Gängen ausgegangen sind, finden sich die Trümmerstockwerke Cotta's, erfüllt mit schönem, rothem Manganspath, etwas gelber Blende, Freigold und Kalkspath.

Im Localsediment sind die Lagerstätten an lang anhaltende, gering mächtige Gänge geknüpft. Gangart: zumeist Quarz, seltener Kalkspath; Erze: goldhaltiger Pyrit und Freigold. Hieraus stammen auch die verkieselten Asttrümmer, die mit feinvertheiltem Freigolde imprägnirt sind.

Die Lagerstätten im Karpathensandstein folgen im Allgemeinen der Schichtung. Ausfüllung: Quarz, Kalkspath, goldhaltiger Pyrit, Freigold, geringe Mengen von Bleiglanz, Blende, Markasit und Kupferkies.

Auftreten des Goldes. Nur Quarz und goldhaltiger Pyrit, stellenweise auch Fahlerz, Manganspath, Manganblende, Kalk- und Braunspath treten auf den Goldlagerstätten in grösseren Mengen auf. Nur ab und zu werden Markasit, Zinkblende, Bleiglanz und Gyps gefunden. Zu den Seltenheiten gehören feinvertheilter Silberglanz (Silberschwärze), Kupferkies, Berthierit, Magnetkies, Adular und Rhodonit. Als Verwitterungsproducte haben sich Aluminit, Epsomit und Vivianit gebildet. Gold zeigt sich innig gebunden an Pyrit, namentlich in feinkrystallinischen, traubigen Aggregaten, krystallinisch mit anderen Mineralien durchwachsen und frei zu mehr oder weniger verzerrten Krystallformen ausgebildet. (Ueber das Auftreten des Goldes vgl. Pošepny, Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1875, 97 u. f., sowie diese Zeitschr. 1, 4; 10, 98; 17, 506.) Verf. beobachtete einen vierkantigen Golddraht, zündholzdicke und -gross, der an dem einen, etwas dünneren Ende drei oder vier blattförmige Bleche trug, welche sich senkrecht zu der Richtung des Drahtes ausdehnen. Diese achtkantigen Bleche sind aus Kryställchen zusammengesetzt, welche die tafelförmig nach einer {100}-Fläche verzerrte Form {100}, {111} zeigen. Der Draht ist durch die Bleche durchgewachsen und endigt in mehrere dendritische Krystallbildungen. Das Ganze war so in einem Drusenraume festgewachsen, dass das blättertragende Ende frei in den Hohlraum hineinragte. — Ein absolutes Abnehmen des Goldgehaltes nach der Teufe war nicht wahrzunehmen. Secundäre Anreicherung bedingte den scheinbar grösseren Gehalt in höheren Teufen.

15. Die Goldlagerstätten von Bucsum (vgl. diese Zeitschr. 14, 386;

17, 309) sitzen theils in einer Rhyolithbreccie, theils im Karpathensandstein und am Contact beider auf. In einem hellgrauen, groben, festen Sandsteine sind kleine Goldanhäufungen von krystallinischer und zahniger Form eingesprengt, welche um einzelne Quarzkörnchen herumgewachsen sind.

16. Die Goldlagerstätten von Korabia-Vulkokj sind an Andesit und dessen Contact gegen Thonschiefer des Karpathensandsteins geknüpft. Ausfüllung: Quarz und Kalkspath als Gangart, Pyrit, Blende, Bleiglanz und Freigold, nach Weisz Antimonit, nach v. Fellenberg Molybdänglanz, Kupferlasur, Malachit.

17. Die Goldlagerstätten am Berge Botes setzen in einem glimmerreichen Sandsteinschiefer auf. Pyrit, Kupferkies, Zinkblende und Bleiglanz sind entweder von den symmetrisch nach der Gangmitte hingewachsenen Quarzkrystallen umschlossen, oder haben sich als jüngere Bildungen mit kleinen Kalkspathrhomböedern auf den Spitzen der Quarzkrystalle festgesetzt. Freigold soll selten, dann aber in grösseren Mengen auftreten (1894 Linse von 20 kg Freigold). Fahlerz in schönen Krystallen (vgl. diese Zeitschr. 84, 78). Hauptfundpunkt des Hessit (diese Zeitschr. 4, 542); gediegen Silber; Jamesonit; Malachit; Weissbleierz.

#### D. Die Offenbányaer Gruppe.

18. Die Gold- und Tellurgold-Lagerstätten von Offenbánya. Der Betrieb des einst blühenden Goldbergbaues war bei dem Besuche des Verfs. (April 1897) fast ganz gestundet. Es treten Gänge in Dacit und stockförmige Hohlraumausfüllungen im körnigen Kalke auf. Ein Wechsel in der Ausfüllung der Gänge bedingt die Eintheilung in drei »Formationen«, die Goldformation im Norden (Franciscifeld), die Goldtellurformation in der Mitte und die Tellurformation im Süden (Barbarafeld). Die Ausfüllung der Gänge der Goldformation bildet vorwiegend eine quarzige Gangart mit Pyrit und Freigold, selten gediegen Silber in Haarform. In der Goldtellurformation besteht die Gangausfüllung aus: Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz, silberreichem Fahlerz, freiem Gold und Tellurerzen, nach v. Fellenberg auch Antimonglanz und Rothgültigerz.

Die Ausfüllung der Tellurgänge wird charakterisirt durch das ausschliessliche Auftreten des Goldes in Tellurverbindungen: Sylvanit (diese Zeitschr. 2, 219), spärlicher Nagyagit (diese Zeitschr. 2, 210; 2, 239; 5, 111; 11, 211; 17, 514; 32, 185; 37, 689), ganz selten Müllerin (Krennerit, vgl. diese Zeitschr. 1, 616; 2, 236). Gangart: Quarz, Kalkspath, Manganspath. Begleiter: Pyrit, Kupferkies, Zinkblende, Arsenkies, Markasit, Bournonit, Fahlerz, Rothgültigerz, vereinzelt Silberglanz. Die Gänge der Tellurformation sollen älter, die der Goldformation jünger sein, die der Goldtellurformation eine rein örtliche Vermischung beider Typen darstellen.

In den Erzstöcken im krystallinischen Kalke treten dieselben Erze wie in den Gängen, nur zum Theil in eigenartiger Ausbildung auf. So fanden sich stecknadelkopfgrosse, concentrisch schalig gebaute Kugeln, welche im Kern Spuren von Tellurgold, darum zunächst Pyrit, dann Fahlerz, Markasit und schliesslich Arsenkies enthalten. Vielfach sind die Tellurerze auch schalenförmig um Bruchstücke von Dacit oder Kalk herumgewachsen.

In einem besonderen »Rückblick« bespricht Verf. noch das Verhältniss der Nebengesteine auf die Erzlager, wie die oben schon besprochene Ausbildung des Goldes und das Auftreten sämtlicher Begleiter des Goldes. Hierin sind manche

Notizen enthalten, die zur Vervollständigung der Angaben von Zepharovich und Hintze dienen können, im Auszuge aber nicht wiedergegeben werden können.

Ref.: Erich Kaiser.

**9. P. Krusch (in Berlin): Die Classification der Erzlagerstätten von Kupferberg in Schlesien (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1904, 9, 226—229).**

Bei Kupferberg muss man vier verschiedene Erzlagerstätten unterscheiden:

1. Die sulfidischen und oxydischen Erzlager, Contactlagerstätten, sind ebenso alt wie der Granitcontact, gleichaltrig mit den in der Umgebung von Kupferberg-Rudelstadt ausgedehnt auftretenden Hornblendeschiefen, die zum Theil reich an Granat und Epidot sind, zum Theil Quarzit-, Glimmerschiefer-, wie Garbenschiefer-Einlagerungen zeigen. Die Sulfide (Schwefel-, Kupfer- und Magnetkies) bilden fahlbandähnliche Imprägnationszonen und linsenförmige, concordant eingelagerte Erzlager. Auf dem Einkeitsgänge besteht das Lager neben vorwaltendem Schwefelkies aus feinstrahliger Hornblende, Prasemquarz, Chlorit, Magnetkies, Kupferkies und Buntkupfererz. Dazu treten stellenweise stenglige Liévitkrystalle. Ein Lager zeigte viel Zinkblende bei zurücktretendem Schwefelkies. Oxyde treten namentlich in einem Magneteisenlager auf. Durch elektrolytische Ausfüllung sind die Kluftflächen des Kiesel mit einer Haut von gediegen Kupfer überdeckt.

2. Das »blaue Lager« entspricht denselben Contactlagerstätten und ist nur durch jüngere Spalten in seiner Ausfüllung und seinem Auftreten bedeutend verändert. Es führt auf 130 m derbes, bis 4 m mächtiges Buntkupfererz, das in der Lagerstätte linsenförmige Körper, umgeben von Chlorit (entstanden aus Hornblende), zeigt. Die senkrecht zu dem Lager aufgerissenen Spalten sind mit Quarz (zum Theil in Pseudomorphosen nach Kalkspath), Kalkspath und Kupfererzen, spärlich auch mit Kobalterzen (u. a. Kobaltblüthe) ausgefüllt.

3. Hauptsächlich Hornblende und Chlorit führende, meist zusammengesetzte Gänge mit reichlich Flussspath sind kurz nach Entstehung der Contactzone vor der Eruption der Quarzporphyre gebildet worden. Die einzelnen Trümer des Neu-Adler-Abendanges sind mit Quarz, Bitterspath, Kupferkies (mit Spuren von Kobalt) und Bleiglanz ausgefüllt. Die Gangausfüllung des Neu-Adler-Morgenganges besteht ausser aus Chloritmasse und Hornblende aus Kupferkies, Kalkspath (kein Bitterspath) und Flussspath. Die Entstehung der Gangminerale wird auf mineralführende Thermalwässer zurückgeführt, welche als Folgeerscheinungen der Granit-eruption auftraten.

4. Kupfererz führende einfache, jüngere Gangspalten (ohne Hornblende und Chlorit) werden auf die Einwirkung von Thermalwässern zurückgeführt, die als Gefolgeerscheinungen der Porphyrieruptionen auftraten.

Ref.: Erich Kaiser.

**10. K. E. Weiss (in ?): Notizen über Mineralvorkommen im westlichen Anatolien (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1904, 9, 249—262).**

1. Meerschaum von Eskischehir (vgl. diese Zeitschr. 27, 574; 28, 222). In den Gruben von Sarysu und Sepetschi, östlich von Eskischehir, treten die Meerschaumknollen in einem meist 5—20 m mächtigen, tuffartigen Breccien-gestein auf, welches ausserdem in seiner grauen, noch häufiger röthlichbraunen mageren Grundmasse noch zahlreiche Stückchen von Serpentin und etwas Kalk-

stein von erdigem Bruche enthält. Die im Hangenden auftretende, etwas härtere, rötlichgraue Breccie enthält reichlich Serpentin, aber keinen Meerschäum.

2. Chromeisenerz (diese Zeitschr. 27, 574; 28, 222) ist an Serpentin gebunden in Gestalt von flachen Linsen, von Schläuchen oder ganz unregelmässig geformten Massen. Am reichsten sind die Gruben in der Umgebung von Tschardy, südlich vom bithynischen Olymp.

3. Smirgel tritt in Stücken, welche die Grösse eines Kinderkopfes kaum überschreiten und meist bedeutend kleiner sind, auf secundärer Lagerstätte, am häufigsten zusammen mit Stücken (krystallinen) Kalksteins in einem rothbraunen erdigen (jüngeren) Kalkstein auf. In den Gruben bei Aladjaly und Hassan-Tschanschlar, 60 km südöstlich von Smyrna, wenige Meilen nordöstlich vom alten Ephesos, findet sich die Smirgel-Kalkstein-Breccie in Hohlräumen des krystallinen Kalkes.

4. Silberhaltiger Bleiglanz ist meist an den Contact zwischen Kalksteinen und eruptiven Gesteinen gebunden. Bei Balia Maden, 160 km nordöstlich von Smyrna (vgl. dieses Heft S. 315), zeigt er sich am Contact von Augit-Andesit an carbonischem Kalkstein in einer durch Quarz- und Metallgehalt ausgezeichneten Zone von meist 2—5 m Breite. Neben Bleiglanz tritt noch Zinkblende und viel Pyrit auf. Bei Menteschdere, 30 km von der Eisenbahnenstation Soma, durchsetzen zahlreiche, 4—5 mm starke Kalk- und Schwerspathtrümchen ein verwittertes trachytartiges Eruptivgestein. Sie führen häufig Bleiglanz, etwas Kupferkies und sehr wenig Pyrit. Seltener treten Linsen von Quarz und Braunsphat in dem Gestein auf, welche neben etwas Bleiglanz reichlich Blende führen.

5. Antimonglanz. Am südwestlichen Abhange des Kysyl-Daghs, nördlich vom Murad-Dagh, liegt die bedeutende Antimonitgrube Gömektschiflik-Antimonmaden, in welcher Antimonit auf Gängen und zwischen diesen in unregelmässigen Nestern in einem hornsteinreichen, manchmal kalkhaltigen gneissartigen Gesteine auftritt. Auf der Antimonitgrube von Tschinlikaja bei Oedemisch (100 km ost-südöstlich von Smyrna) tritt Antimonit auf Gängen, namentlich in der Tiefe mit Pyrit gemengt, auf; bei Demiskapu, im Süden von Sultantschair, zeigt sich Antimonit in unregelmässigen Linsen im graphitführenden Thonschiefer. Weitere Vorkommen liegen bei Sülökköi zwischen Inegöl und Biledschik und bei Ivrendi zwischen Balikésser und Edremid.

6. Pandemit tritt bei Sultantschair südlich von Susurlu in jungtertiärem, bräunlich- oder bläulichgrauem Gyps in Form von Knollen sehr verschiedener Grösse auf.

7. Zinnober. Bei dem Dorfe Habibler, 10 km südwestlich von Tire (65 km südöstlich von Smyrna) tritt Zinnober als Anflug oder in Krusten bis zu 10 mm Stärke auf Klüften im Thonschiefer auf. Auf Gängen zeigen sich Anflüge zusammen mit Quarz, Pyrit, Limonit. Bei dem Dorfe Haliköi bei Beyköi südöstlich von Oedemisch (110 km ost-südöstlich von Smyrna) treten Trümer von Zinnober auf, welche 1—5 mm Stärke besitzen. Wesentlich mächtigere Gänge führen vorwiegend derben Schwefelkies mit stellenweise reichlich eingesprengtem Zinnober.

8. Arsenikkies (kobaltführend) tritt bei Tire, 70 km südöstlich von Smyrna, auf Quarzgängen im Gneiss in theils kleineren linsenförmigen Parteen, theils grösseren Platten, theils völlig unregelmässigen Formen auf.

9. Columbit findet sich im Sande in den Bächen und Rinnsalen nahe bei Darmanlar. Er findet sich auch in weiter oberhalb anstehendem »quarzreichem Schiefergestein« (?).

10. Kupferkies kommt auf verschiedenen Kupfererzgruben vor: Arghana Maden (zusammen mit Kupferglanz); Kirmasti; Hairié ost-südöstlich von Brussa; Bülbüldere westlich von Oedemisch.

11. Zinkerze finden sich zwischen Isnik und Jenischehir in Form von Zinkblende, bei Berghama (Pergamon) in Form von »Galmei« zusammen mit etwas Bleiglanz und mit Spuren von Kupfererz in kleinen Höhlen und Spalten eines Kalksteins.

12. Opal findet sich bei Karamandscha, westlich von Gediz, in einem blasigen, löcherigen Eruptivgestein (Trachyt?), am Contact gegen Trachyttuff. Der meiste Opal ist bläulichweiss, häufig auch dunkel honiggelb, oft mit schönem Feuer.

Ref.: Erich Kaiser.

11. B. Lottl (in Rom): Die geschichteten Erzlagerstätten und das Erz-lager vom Cap Garonne in Frankreich (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1901, 9, 281—283).

Zum Beweise dafür, dass einzelne Erzlagerstätten von Schwefelmetallen der permotriadischen Schichten (namentlich im Gegensatze zu der Ansicht von Possepny und Beck) durch mechanischen Absatz entstanden sein können, führt Verf. das Kupfer- und Bleilager vom Cap Garonne bei Toulon an.

Im Perm tritt dort ein Quarzconglomerat auf, das von Kupfer- und Bleierz imprägniert ist. Kupfererz [Kupferschwärze (Melaconit) vermischt mit Kupferglanz, beides Producte der Verwitterung von Kupferkies] bildet die unteren Theile linsenförmiger Erz-zonen, Bleierz die oberen Theile. Bleiglanz tritt in grossen Krystallen zusammen mit Baryt in einem hellgrauen, quarzkörnigen Gestein in Geröllform auf. Grosse Quarzgerölle zeigen kleine Theilchen von Kupferglanz. In einem Gerölle des Bleiglanz führenden Conglomerates fanden sich Bruchstücke von Kupferkies.

Dieses Erz-lager ist als mechanischer Absatz aus fluviatilen Gewässern zu deuten, die gangförmige Erz-lagerstätten mit Bleiglanz, Kupferkies und Kupferglanz zerstört haben. Derartige Lagerstätten, die nicht in die permischen Schichten fortsetzen, stehen auch in den benachbarten cambrischen oder archaischen Schichten an.

Ref.: Erich Kaiser.

12. R. Beck (in Freiberg i. S.) und W. von Ffrcs (in Bedar, Spanien): Die Kupfererz-lagerstätten von Rebelj und Wis in Serbien (Ebenda 321—323).

Die Lagerstätten liegen in einem Serpentinzuge, der lichtgrauen, thonigen, vielfach von Calcitrümmern durchzogenen Triaskalk durchsetzt. In dem Serpentin liegen plump linsenförmige Erzkörper, die äusserlich aus derbem, nur mit wenig Pyrit und mit Serpentin verwachsenem Kupferkies bestehen. Im Inneren zeigt sich ein Gemenge von Pyrit, Kupferkies, Calcit, Serpentin. Am Ausgehenden (im eisernen Hute) sind die Erzkörper in einen cavernösen, 10—15 % Cu haltenden Brauneisenstein umgewandelt. Hier treten auf: Rothkupfererz, zum Theil in der Form von Chalkotrichit, Malachit und Azurit in Krusten und Kryställchen, unersetzter Kupferkies und ein Serpentin mit vielen kleinen kreuz und quer gestellten Blechen von gediegen Kupfer als Ausfüllung von winzigen Gleitrissen.

Ref.: Erich Kaiser.



**13. G. Berg** (in Berlin, früher in Freiberg): **Beiträge zur Kenntniss der contactmetamorphen Lagerstätte von Balla Maden** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1904, 9, 365—367).

Anschliessend an die Beobachtungen von Weiss (s. dieses Heft S. 343) untersuchte Verf. eine von Bergingenieur Jakob der Freiburger Akademie geschenkte Sammlung des genannten kleinasiatischen Grubenbezirkes.

Die sulfidischen Erze bestehen vorwiegend aus Bleiglanz, Pyrit und Zinkblende. Auch Kupferkies kommt vor, und einige Stufen führen neben grobspathigem Bleiglanz und Pyrit sehr viel feinkörniges Arsenfahlerz. Von oxydischen Erzen tritt Galmei auf, vornehmlich aus Zinkspath bestehend, zum Theil mit einer kleinen Kruste von Kieselzinkerz (Cd-haltig).

Ein aus dem Contacthof des Augitandesit gegen Kalk (s. dieses Heft S. 343) stammendes Kalksilicatgestein enthält ursprünglichen Calcit nur in geringen Resten und besteht sonst aus einem regellosen Gemenge von Epidot, Granat, Anorthit und Quarz mit feinvertheiltem Pyrit und Bleiglanz. Zuerst hat sich Epidot in winzigen Säulchen überall im Kalkstein ausgeschieden, dann begann die Bildung von Granat und Pyrit in rundlichen Körnern und Krystallen, die sich gegenseitig umschlossen. Der Rest des Kalksteines wurde zuletzt zum guten Theile durch Anorthit und Bleiglanz in grossen Individuen verdrängt.

Ref.: Erich Kaiser.

**14. C. Ochsenius** (in Marburg i. Hessen): **Krystalloide von gediegenem Kupfer, aus Kupferkies auf Holz in Salzwasser hervorgegangen** (Ebenda 367—368).

Von W. H. Baker waren kürzlich (s. diese Zeitschr. 87, 344) Massen von gediegenem Kupfer beschrieben worden, von denen baumförmige und concentrisch strahlige Auswüchse (bis 30 cm lang) ausgehen, die aus sehr kleinen Krystallen von glänzend reinem, fast chemisch reinem Kupfer bestehen. Sie hatten sich auf Grubenhölzern auf der Kawan-Mine an der Küste von Neuseeland gebildet. Die Grube lag etwa 40 Jahre still; das Holz war der Einwirkung des Meereswassers ausgesetzt. Baker hatte zur Erklärung Elektrolyse herangezogen. Verf. weist dem gegenüber darauf hin, dass der Kupferkies der Erzgänge durch die Einwirkung des Salzes im Meereswasser in Sulfat umgewandelt werden konnte und dass durch die Einwirkung der organischen Substanz des Holzes das Sulfat zu reinem Metall reducirt wurde. Vielleicht sei diesem Umwandlungsvorgange grössere Bedeutung in der Natur zuzuschreiben.

Ref.: Erich Kaiser.

**15. F. Rinne** (in Hannover): **Kupferreiche Sande im Malaguitgebiete bei Paracale, Luzon** (Ebenda 387—389).

Bei Gelegenheit eines Aufenthaltes auf der Insel Luzon sammelte Verf. eine Sandprobe in der Nähe des bato balani (lebender Stein, wegen des Magnetismus) genannten Magneteisenerzvorkommens im Bache Submaquin, sowie eine andere am Bache Calaburnay.

An schweren Bestandtheilen wurden darin beobachtet:

Gold im Material des Submaquin reichlich; bis linsengross, meist jedoch kleiner. Aehnlich, jedoch spärlicher im Calaburnay.

Kupfer in zum Theil sehr winzigen, selten stecknadelkopfgrossen, noch

seltener grösseren Körnchen von wirr stacheliger Gestalt (selten Aggregate mit undeutlichem {100}), mit gelbrothen oder bläulichen Anlauffarben.

Magnetit und Eisenglanz bilden in Körner- bzw. Blättchenform die Hauptmenge des Waschrückstandes.

Eisenkies in kleinen Körnern, zuweilen {111}.

Zirkon reichlich in bis 1 mm grossen Krystallen {110}, {100}, {311}, {111}, {101}.

Die Mineralien mit Ausnahme des Kupfers stellen eine gewöhnliche Seifenbildung dar. Kupfer schied sich aus Kupferlösungen aus, die im humosen Erdreiche flossen und durch die Einwirkung organischer Substanz zersetzt und auf der Oberfläche der Geschiebe abgesetzt wurden. Von hier aus gelangten sie in die Seifenbildung.

Ref.: Erich Kaiser.

**16. O. Sussmann (in Gelsenkirchen): Zur Kenntniss einiger Blei- und Zinkerzvorkommen der alpinen Trias bei Dellach im Oberdrauthal (Kärnten) (Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. Wien 1901, 51, 265—300).**

Der Bergbau am Kolm bewegt sich auf einer, dem Muschelkalk angehörenden, 25 m mächtigen Erzzone, die von gypsführenden Kalken unterteuft und von Mergeln der Wengener Schichten überlagert wird. Die Erze bilden lagerartige Imprägnationen einzelner Kalkbänke, zu beiden Seiten gewisser Klüfte (Gänge), die sich local auf wenige cm erweitern und dann auch selbst mit Erzen füllen. Als primäre Erze sind: Zinkblende, Ag-freier Bleiglanz, der zum Theil in wohlausgebildeten, meist kleinen Oktaëdern auftritt, und Markasit zu betrachten, als secundäre: Brauneisenstein, Galmei, Hydrozinkit, Cerussit und der in hellgelben Täfelchen vorkommende Or-haltige Wulfenit. Auf der Halde einer verbrochenen Grube, in welcher »bleiische Silbererze« gewonnen worden sein sollen, fanden sich auch kleine Kryställchen von Malachit.

Hauptsächlich mit den Sulfiden verbunden tritt Baryt auf.

In Scheinitzen wurde ein lagerartiges, gleichfalls dem Muschelkalk angehörendes Erzvorkommen verfolgt, das eine eigenthümliche Krustenstruktur erkennen lässt. Unregelmässige, licht bräunlichgelbe, Körnchen von Calcit, Dolomit, Markasit und Baryt umschliessende Zinkblendepartien, die von unvollkommenen Bleiglanzschalen umgeben werden, liegen in einer dunklen bitumenreichen, aus denselben Mineralien bestehenden Grundmasse.

Im Pirknergraben und im Marchgraben endlich kommen lagerartige Erzdepots in den kalkigen Gliedern der Carditaschichten bzw. in rhätischen Knollenkalken vor, die aus Zinkblende, Bleiglanz, Markasit, Baryt, Calcit und Dolomit, dann zum Theil auch aus relativ sehr viel Flussspath bestehen.

Der hohe Gehalt an Fluorit, welcher ab und zu kleine, mit Würfelchen ausgekleidete Drusen bildet, lässt sich durch die Annahme, dass Thermalwässer bei der Bildung aller dieser Sulfuretlagerstätten mitgespielt haben, wohl am ungezwungensten erklären.

Ref.: R. Canaval.

**17. K. A. Redlich (in Leoben): Die Klesbergbaue der Flatschach und des Feistritzgrabens bei Knittelfeld (Oesterr. Zeitschr. für Berg- u. Hüttenwesen 1901, 49, 639—643).**

In der Flatschach und im Feistritzgraben bei Knittelfeld (Steiermark) wurden Gänge verfolgt, die eine quarzige, untergeordnet auch kalkige Füllung besitzen,

in Hornblendegneiss aufsetzen und Pyrit, Kupferkies, Arsenkies, Arsenfahlerz, endlich in geringer Menge auch ein Kupferarsenid führen, welches als Domeykit gedeutet wird.

Am Pyrit wurden die Formen: {111} und {210}, dann am Misspickel: {110} und {011} beobachtet.

Die Erze besitzen einen nicht unerheblichen Goldgehalt.

Ref.: R. Canaval.

18. M. Söhle (in Leoben): Geologischer Bericht über das Eisensteinvorkommen am Lichtensteiner Berg bei Kraubat in Obersteiermark (Carinthia 1904, 2, 159—162).

Thoneisenstein mit 4% Cr tritt lager- und stockförmig in glimmerigem Thon auf, der durch Zersetzung von »Olivin-Serpentinfels« entstand.

Ref.: R. Canaval.

19. G. Becker (in Erlangen): Zur Kenntniss der sesquioxyd- und titanhaltigen Augite (Sitz.-Ber. d. phys.-med. Soc. Erlangen, 1904, 33, 219—267).

Bei der Bestimmung des  $\text{SiO}_2$  in Augiten wurden  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einer Operation aus der salzsauren, oxydirtten Lösung des Aufschlusses mit  $\text{KNaCO}_3$  mittelst  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt und nach dem Wägen mittelst  $\text{KHSO}_4$  ausgeschmolzen. War  $\text{SiO}_2 \equiv$  der Menge der Sesquioxyde, so ergab die Methode direct gute Resultate; bei mehr  $\text{SiO}_2$  war der Erfolg gut, wenn der gewogene Gesamtniederschlag mit wenig  $\text{KNaCO}_3$  in ruhigen Fluss gebracht und vorsichtig mit sehr viel entwässertem  $\text{KHSO}_4$  weiter geschmolzen wurde. Die noch immer  $\text{SO}_3$  abgebende Schmelze wurde rasch gekühlt und 12 Stunden mit kaltem Wasser extrahirt. Der Rückstand war reines, gut auswaschbares  $\text{SiO}_2$ . Um die gesammte Titansäure in einer Operation abzuschcheiden, wurde die neutralisirte, mit  $\text{SO}_2$ -Lösung versetzte kieselsäurefreie Flüssigkeit nach halbstündigem Kochen mittelst Sodalösung auf schwach alkalische Reaction gebracht, nach erneutem  $\text{SO}_2$ -Zusatz und kurzem Kochen im stets bedeckt gelassenen Becherglase mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übersättigt; weiteres Kochen bewirkte die völlige Abscheidung reiner Titansäure.

Durch Anwendung verdünnter  $\text{HCl}$  (1:2) in wiederholter stundenlanger Einwirkung bei 60° gingen bei systematischen Abbauprobungen von den oben genannten Augiten 45% der Substanz ( $\text{SiO}_2$ , Titansäure,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ ) in Lösung und in fast gleicher Weise (nur ohne  $\text{SiO}_2$ ) 43% der Substanz durch Ausschmelzen mit  $\text{KHSO}_4$ . Titansäure befand sich sowohl im Auszuge als im Rückstande, welchem sie auch durch  $\text{KHSO}_4$  nicht weiter entzogen werden konnte. Die analytischen Resultate waren folgende.

1. Augit vom Kilimandjaro (spec. Gew. 3,36).

	Gesamtanalyse:	Mol.-Quotient:	Lösliches:	Mol.-Quotient:	Unlösliches:	Mol.-Quotient:
$\text{SiO}_2$	44,89	0,7432	2,36	0,0394	42,54	0,7039
$\text{TiO}_2$	2,39	0,0298	0,745	0,0093	1,525	0,0490
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,93	0,0384	3,875	0,0379	—	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,72	0,0470	—	—	3,23	0,0202
$\text{FeO}$	40,54	0,1458	0,73	0,0404	9,63	0,1338
$\text{CaO}$	22,13	0,3954	4,345	0,0776	18,04	0,3246
$\text{MgO}$	12,79	0,3166	2,305	0,0574	10,23	0,2532
Glühverlust	0,44	—	—	—	—	—
	99,50					

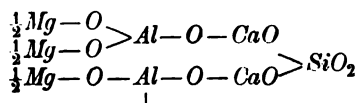
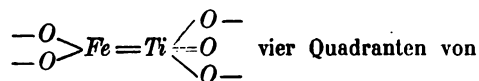
2. Augit vom Falkenberg in Böhmen (spec. Gew. 3,39).

3. - von der Höhl bei Fladungen in der Rhön (spec. Gew. 3,27).

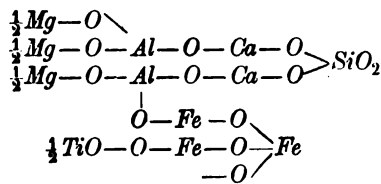
	2.				3.			
	Lös-liches:	Mol.-Quotient:	Unlös-liches:	Mol.-Quotient:	Lös-liches:	Mol.-Quotient:	Unlös-liches:	Mol.-Quotient:
<i>SiO<sub>2</sub></i>	2,74	0,04486	34,54	0,57135	2,51	0,0445	21,60	0,3576
<i>TiO<sub>2</sub></i>	4,04	0,01264	5,58	0,06966	2,40	0,0300	6,34	0,0787
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	4,37	0,04276	4,76	0,04722	4,14	0,0405	3,83	0,0375
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	—	—	9,56	0,05975	2,78	0,0174	12,27	0,0767
<i>FeO</i>	0,86	0,04194	—	—	6,47	0,0900	<i>MnO</i> 4,37	0,0492
<i>CaO</i>	4,80	0,08571	20,32	0,36286	5,06	0,0903	14,50	0,2590
<i>MgO</i>	2,64	0,06460	10,58	0,26188	2,20	0,0544	8,04	0,1982
	16,36		82,34		25,56		<i>Na<sub>2</sub>O</i> 4,77	0,0770
							72,66	

Bei allen diesen zonar gebauten Augiten ist das Verhältniss  $SiO_2 : Al_2O_3 : CaO : MgO$  im Löslichen ungefähr  $4 : 4 : 2 : 1\frac{1}{2}$  oder wenigstens  $(CaO + MgO) = 3\frac{1}{2}$ .  $TiO_2 : FeO = 4 : 4$ ;  $(TiO_2 : FeO) : (SiO_2 : Al_2O_3 + CaO : MgO) = 4 : 1 : 4$ .

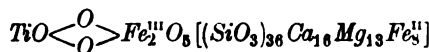
Verf. glaubt, in einem Eisen-Titanoxydul die Ursache der violettbraunen Färbung der Titanaugite (im Dünnschliffe) erblicken zu dürfen. Die Dünnschliffe waren bei gleicher Dicke trotz des verschiedenen Gesamtgehaltes an  $Ti$  in der Färbung sehr wenig different. Aus dem Verhalten der Augite gegen  $KHSO_4$  schliesst Verf. auf einen festeren Zusammenhalt der Silicatcomponenten im unlöslichen Theile. Während im Löslichen der Augite vom Kilimandjaro und von Böhmen Complexe angenommen werden, in welchen die Gruppe



zusammenhält, indessen im Löslichen des Augits von der Rhön vier Quadranten von je

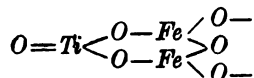


durch  $> Fe = TiO =$  verknüpft werden, nimmt Verf. für das Unlösliche im Augit vom Kilimandjaro Formeln an, in welchen die Metasilicatmoleküle in folgender Weise vielfach untereinander verkettet aufgefasst werden:

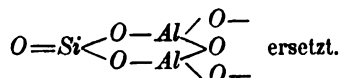


und  $TiO < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > Fe_2^{III} O_5 [(SiO_3)_{36} Ca_{16} Mg_{15} Fe_6^{III}]$ . Bezüglich der differenten Atom-

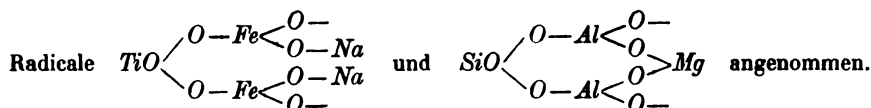
zahlen für  $Mg$  und  $Fe^{II}$  entsprechen die analytischen Befunde dem Mittel aus beiden Formeln. Verf. bringt diesen Umstand mit dem zonaren Bau der Augite in Beziehung. Er hält schliesslich für möglich, dass Lösliches und Unlösliches im Krystalle zu einer Molekel vereinigt sind. Das Radical



erscheint in einigen Schichten des Krystalles durch



Beim Unlöslichen des Augits von der Rhön verhält sich Säure : Base wie 11 : 14; daneben sind noch drei Sesquioxyde vorhanden. Es werden darin die



Verf. glaubt, dass der  $Ti$ -Gehalt der Augite vielfach weit grösser ist, als gewöhnlich angenommen wird. Die Reinigung von Augitfragmenten für analytische Zwecke durch Salzsäure ist als eine bedenkliche Manipulation anzusehen. Als Grund der teilweisen Zersetzung der Augite durch  $HCl$  oder  $KHSO_4$  wird die verschiedene Bindung der Sesquioxyde angesehen, nämlich einerseits mit  $SiO_3=$  bezw.  $TiO_3=$  zu recht stabilen Salzen, andererseits treten sie selbst als Säurereste auf, deren Salze weniger widerstandsfähig sind. Titan tritt grösstentheils als Sesquioxydsäure auf und zwar, wie schon durch Knop ermittelt, nimmt die Menge desselben mit steigendem  $Fe_2O_3$ -Gehalt zu. — Ausserdem findet sich  $Ti$  in Oxydul-, möglicherweise auch in Oxydform als Base (substituirt Eisensauerstoffverbindung nach Knop).

Die vom Verf. vorgeschlagenen Formeln sollen mit Rücksicht auf den zonaren Bau der in Betracht kommenden Augite zunächst den gemeinsamen Molekylartypus der isomorphen Zonen und dann die Proportionen der Componenten veranschaulichen.

Einzelkrystalle vom Kilimandjaro zeigen bei tafelförmigem Habitus  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{111\}$  tiefschwarze Farbe und matten Fett- bis Glasglanz, vielfach starke Deformation und sehr häufig Verzwillingung, meist nach  $\{100\}$ , oft mit mehrfacher Lamellirung, weniger häufig Durchkreuzungszwillinge nach einem — Hemiorthodoma, oder Penetrationszwillinge mit der Ebene einer Hemipyramide als Verwachsungsebene, sowie Contactzwillinge nach letzterem Gesetze. Pleochroismus:  $b$  violett,  $a$  gelblichgrau,  $c$  grau violett. Die Krystalle haben ausgeprägt zonaren Bau und Sanduhrstructur; ein kleiner olivgrüner Kern ist von zahlreichen violettbraunen Zonen umgeben.  $c:c$  für weisses Licht =  $51^\circ$ — $54^\circ$  im stumpfen  $\angle \beta$ . In einer dem Kern nahen Zone ergab sich  $c:c$  für  $Li$  =  $52^\circ 23'$ , für  $K$  =  $53^\circ$ .

Die spitze Bisectrix  $c$  zeigt starke Dispersion.  $c_o$  näher an  $c$  als  $c_r$ .  $v > q$ . Die auf  $\{100\}$  austretende optische Axe hat die stärkere Dispersion.  $\angle c:c$  nimmt in den äusseren Zonen zu.

Ref.: E. Düll.

**20. F. Berwerth** (in Wien): **Der Meteorstein von Zavid** (Mitthlg. aus Bosnien u. d. Hercegovina 1901, 8, 409—426).

Das grösste Exemplar von einem 1897 in Bosnien niedergegangenen Steinfall, ein breccienartiger grauer Netz-Chondrit, fand sich in Zavid bei Rožany und wog ursprünglich 90 kg. Gefächerte Olivin-Chondren in diesem Meteoriten ähneln kleinen gekammerten Versteinerungen; Querschnitte von Fächersystemen erscheinen stabförmig oder als kurze gerundete Balken; mitunter sind die Olivinchondren — wie auch anderweitig beobachtet — netzartig struirt. Der farblose Olivin bildet sonst Krystalle mit  $\{110\}$  ( $m:m = 49^\circ$ ),  $\{010\}$  und  $\{011\}$ , zerklüftet nach  $\{001\}$  und  $\{010\}$ , spaltbar nach  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{001\}$ ; ferner randlich veränderte Körner und schliesslich Skelette mit staubfeinem, in Plagioklas suspendirtem Bronzit erfüllt. Von letzterem erscheinen im Meteoriten krystalloide Körner, graue kugelschalige Chondren bis 8 mm Durchmesser, zum Theil faserig, mit Magnetkies als Einschluss; schliesslich blätterige, auf Querschnitten scheinbar faserige Gebilde. Der Bronzit ist meist farblos, höchstens schwach grün pellucid; grössere Individuen sind meist regellos zerklüftete Prismen von rechteckigem Längsschnitt, gut spaltbar nach  $\{110\}$ , weniger gut nach  $\{010\}$ , unvollkommen nach  $\{100\}$  und  $\{001\}$ ;  $2V > 40^\circ$  (nach Schätzung); eine isolirte Lamelle wurde optisch positiv gefunden. In manchen Fällen erscheinen dünne Klinopyroxen-Lamellen eingeschaltet. Die Bronzitkugeln sind meist excentrisch-radialfaserig gebaut, öfter aus mehreren Blättersystemen, zum Theil fächerig, selten gitterartig zusammengesetzt. Mitunter finden sich Theilchondren (Kugelfragmente). Plagioklase scheinen an der »Grundmasse« theilhaftig zu sein. Reichlich und gleichmässig eingestreuter Magnetkies bildet gelbe, meist zackige Stücke, auf denen wie angefliegen Chromitkörnchen zu sitzen pflegen. Letztere erfüllen oft staubartig den Plagioklas von Olivin-Chondren. Stahlgraues Nickeleisen bildet zackige, meist isolirte Partikel.

Ref.: E. Düll.

## XVII. Allgemeinste Krystallisationsgesetze und die darauf fussende eindeutige Aufstellung der Krystalle.

Von

E. von Fedorow in Petrowskoje-Razumowskoje bei Moskau.

(Hierzu Taf. VI und VII und 82 Textfiguren.)

---

Es giebt Naturgesetze zweierlei Art.

Einige von ihnen sind deductiver Natur; sie fussen auf den allgemeinsten Principien der exacten Wissenschaft und sind als deren logische Folgerungen anzusehen. Solche Gesetze sind die gesichersten im Gebiete der Wissenschaft, ihre Richtigkeit kann an wenigen passenden Beispielen geprüft werden. Sie fallen mit denjenigen Principien zusammen, auf welchen sie ruhen, und gerade die allgemeinsten Principien der Wissenschaft stellen das Sicherste dar, was der menschliche Geist zu verarbeiten vermag.

Beispielen dieser Art begegnen wir auf dem Gebiete der exacten Wissenschaft und in erster Linie in den Gebieten der Mechanik und Physik. Ausser den Principien Newton's können die Gesetze der Erhaltung des Stoffes und der Energie (welche beide Gesetze einige Gelehrte, wie z. B. Herr Ostwald, als Eines aufzufassen sich bestreben) als grossartigste Beispiele dieser Art dienen. Was würde aus der gesammten heutigen Physik und Chemie, wenn diese Gesetze in Zweifel gestellt wären? Als zweites eminentes Beispiel dieser Art sind hier auch die Grundprincipien der Wahrscheinlichkeitslehre einzureihen. Man weiss, in wie grossartigem Umfange diesen Principien die Fortschritte der heutigen Physik zu verdanken sind.

Es giebt aber Gesetze anderer Art, rein inductiver Natur, deren Richtigkeit allein auf unzähligen Thatsachen beruht und deren Verification an wenigen Beispielen keinen Werth besitzt. Hierzu gehören fast sämmtliche Gesetze der beschreibenden, beobachtenden Wissenschaft und in erster Linie der Naturwissenschaften im engeren Sinne des Wortes. Solche Gesetze wirken aber auch im Gebiete der exacten Wissenschaft, d. h. der Physik im weiteren Sinne des Wortes. Unter dieselben sind sogar die wichtigen

Grundgesetze der Wissenschaft einzureihen, wie das zweite Gesetz der Thermodynamik.

Nun verdanken wir Maxwell, Boltzmann und Planck die geistreichen Erklärungen der nahen Beziehungen dieses Gesetzes zu den Grundprincipien der Wahrscheinlichkeitslehre. Wenn also bisher die Gesamtheit der That-sachen von der Richtigkeit dieses Gesetzes überzeugten, so zeigt doch die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsprincipien, dass Fälle vorkommen können, in welchen das Gesetz sich als nicht ganz genau erweist, und es scheint, dass die Entdeckung der merkwürdigen Eigenschaften des Radiums auf einen solchen Ausnahmefall hinweist.

Dieser Arbeit liegen besonders zwei Gesetze zu Grunde, und gerade Gesetze beiderlei Art.

Das erste Gesetz, und zwar das Gesetz der Vertheilung sämtlicher Krystalle in zwei Typen, den kubischen und hypohexagonalen, ist ein solches erster Art, da dasselbe von der Theorie der Krystallstructur voraus-gesagt wurde. Dieses Gesetz wurde in meinen vorhergehenden Arbeiten durch mehr als zu viele Beispiele bewiesen.

Das andere Gesetz ist aber ein solches zweiter Art. Zu seiner Bestä-tigung ist also eine ausserordentlich grosse Menge von Material nöthig, und ich habe wirklich dafür ein kolossales Material gesammelt, nämlich das gesammte goniometrische Material der letzten 25 Jahre. Da aber in vor-liegender Abhandlung von jenem Material nur verhältnissmässig wenige Beispiele angeführt sind, so sehe ich diese Arbeit nur als die Einleitung für eine viel grössere Arbeit an, in welcher das gesammte Material in bear-beiteter Form erscheinen wird. Hier sind nur die Principien dieser Bear-beitung angeführt. Somit kann ich meinen Collegen nur die Bitte vorlegen, mir Glauben zu schenken, dass die That-sachen, welche hier angeführt werden, keineswegs Ausnahmefälle darbieten, sondern durch sämtliches Material vollständige Bestätigung finden.

Dieses Gesetz lautet: Sämtliche Krystalle sind entweder pseu-dotetragonal oder pseudohexagonal im weiteren Sinne des Wortes, d. h. wenn man sogar solche Abweichungen als extreme Fälle zulässt, wie  $20^\circ$ . Der Hauptwerth dieses Gesetzes liegt also darin, dass die Abweich-ungen um so seltener auftreten, je grösser ihr zahlenmässiger Ausdruck ist.

Die besondere Wichtigkeit dieses Gesetzes besteht aber darin, dass die richtige Aufstellung der Krystalle, welche bis jetzt nur relativen Werth be-sass, den Werth einer genauen, absolut richtigen Thatsache erwirbt, durch welche die wirklichen Hauptstructurrichtungen zu Tage treten. Von diesem Zeitpunkte an verliert die Krystallographie die letzten Spuren des embry-onalen Zustandes und reiht sich in die Familie der exacten Wissenschaften ein, da die von ihr jetzt aufzustellenden Grundformen keine Spur einer Willkür resp. Subjectivität mehr behalten; und erst jetzt sehe ich den



Weg eröffnet zu wirklich wissenschaftlichem Studium der Beziehungen zwischen Krystallform und anderen Factoren.

Nun sagt uns der gesunde Verstand, dass, wenn ein solcher Schritt wirklich gemacht wird, derselbe nicht allein durch ein einziges Gesetz bezeugt werde, sondern die Entdeckung einer Reihe neuer Gesetze zur Folge haben muss. Freilich erwarte ich solche Entdeckung in der nächsten Zeit, aber schon in dieser Arbeit will ich die Bestätigung derjenigen Gesetze zeigen, welche von der Theorie der Krystallstructur vorhergesagt wurden und somit zu den Gesetzen erster Art gehören.

Diese Gesetze sind die folgenden:

1) Die positiven Krystalle besitzen eine hervorragende Fläche, in welcher die Richtungen der maximalen Cohäsion enthalten sind. Diese Richtungen sind die des intensivsten Wachstums; demzufolge sind die Krystalle dieser Art durch tafelförmigen Habitus gekennzeichnet; zugleich treten diese Flächen als solche von vorzüglicher Spaltbarkeit auf.

Dies ist vom Standpunkte der Theorie der Krystallstructur die Folge der kleinsten Punktabstände in diesen Richtungen.

2) Die negativen Krystalle besitzen eine hervorragende Richtung der maximalen Cohäsion. Diese singuläre Richtung ist die des intensivsten Wachstums; demzufolge sind die Krystalle dieser Art durch prismatischen Habitus gekennzeichnet; zugleich sind die Spaltflächen vorzüglich einige dieser Richtung parallele Flächen.

Dies ist vom Standpunkte der Theorie der Krystallstructur die Folge des kleinsten Punktabstandes in der betreffenden Richtung.

Je stärker das geometrische Vorzeichen, resp. der positive oder negative Charakter des Sygonieellipsoids zum Ausdruck kommt, desto schärfer fallen auch die erwähnten Eigenschaften resp. Habitus und Spaltbarkeit aus. Am geeignetsten ist es aber, das Wachsthum der embryonalen Krystalle zu beobachten<sup>1)</sup>.

Da aber die Cohäsionsgrösse nicht allein von den Punktabständen abhängig ist, so kommen natürlich diese Gesetze, besonders in mittleren Fällen, statistisch zum Vorschein. In sehr stark positiven Krystallen beobachtet man ausnahmslos tafelförmigen oder sogar blätterigen Habitus, und in sehr stark negativen ausnahmslos prismatischen oder sogar nadelförmigen Habitus.

Endlich 3) An positiven Krystallen kommen mehr die nega-

1) Dies habe ich an einer Reihe von Beispielen ausgeführt und in der Arbeit »Versuche und Beobachtungen in der Krystallogenesi«, ebenso wie in einer Reihe anderer Arbeiten dargelegt.

tiven und an negativen vorzüglich die positiven Formen zur Entwicklung.

Diese Gesetze wurden schon in meinen früheren Arbeiten, das letzte speciell in dieser Zeitschr. 36, 229, besprochen.

Alle diese Gesetze erhalten Sinn und Bedeutung nur, wenn die Aufstellung die richtige ist und in keiner Weise durch subjective Auffassung und Willkür verdunkelt wird. Um so weniger sind a priori aufgestellte willkürliche Bedingungen erlaubt.

Nun braucht man kaum zu erwähnen, dass die Gültigkeit dieser Gesetze wirklich nur unter der Bedingung der richtigen Aufstellung statthat, und dabei mit so ausgeprägter Constanz, dass der Forscher nothwendigerweise darin die Aeusserung eines Naturgesetzes sehen muss und der Krystalltheoretiker anzuerkennen gezwungen wird, dass die Individualität der Atome vor dem Punktabstande in zweite Linie zu stellen ist.

Sehr zahlreiche Illustrationen findet man in meiner Arbeit »Kritische Uebersicht der Krystallformen des Mineralreiches«, wo für sämtliche Mineralien die richtige Aufstellung, wo möglich, gegeben wurde. Da aber dieses Material vom chemischen Standpunkte aus sehr einseitig und dabei zu unbedeutend für die Aufstellung der allgemeinsten Gesetze ist, so habe ich die Untersuchung, wie erwähnt, auf sämtliches krystallographisches Material erweitert. Diese Arbeit wurde in hohem Grade durch die ausgezeichneten und vollständigen Referate in dieser Zeitschrift erleichtert; das Wichtigste dabei war aber der Umstand, dass diese Referate meistens zugleich mit Verifikationen der Angaben der Autoren verbunden waren, und somit grösseren Werth als die Originalarbeiten selbst, wenigstens für den von mir aufgestellten Zweck, erwarben; viele Versehen, Druck- und sogar Rechnungsfehler sind darin berichtet. So kam es, dass in überwiegender Anzahl ich mich mit diesen Referaten begnügen konnte. Natürlich kamen auch in Referaten selbst einige Versehen vor, aber dieselben lassen sich in fast allen Fällen durch den daraus entstehenden Widerspruch beseitigen.

Nun wende ich mich der Illustration des dieser Arbeit zu Grunde liegenden Gesetzes zu und hebe zuerst die Frage hervor, ob in den Arbeiten der früheren Forscher von diesem Gesetze eine Andeutung vorliegt. Ich glaube nicht. Im Gegentheil finde ich die lehrreichsten Beispiele dafür, dass sogar von Seiten der hervorragendsten Forscher Aufstellungen gegeben werden, welche mit diesem Gesetze in schärfstem Widerspruch stehen. Wie ist eine so unglaubliche Thatsache zu Stande gekommen, dass ungeachtet des kolossalen gesammelten Materials gerade über das allgemeinste Gesetz keine Andeutung vorliegt? Die Ursache sind die obligatorischen, aber rein willkürlichen Forderungen, welche den Autoren der Krystallmessung gestellt wurden. Diese Forderungen haben zu einem Resultate geführt, welches bildlich durch die Worte ausgedrückt werden

kann: Die Krystallographen hätten eine Verschwörung gebildet, um die Wahrheit nicht zum Vorschein kommen zu lassen.

Es giebt zwar eine kleine Schule, deren Haupt Mallard war, und zu der sich manche Forscher selbst heutzutage bekennen, z. B. Wallerant, G. Wulff u. A., welche sämtliche Krystalle sogar als pseudokubische (also zugleich als pseudotetragonal und pseudohexagonal) auffassen; aber diese Ansicht war keineswegs auf dem Wege der Erfahrung erprobt. Ich habe die Unrichtigkeit dieser Ansicht schon in dem »Beitrag zur Syngonielehre« bewiesen; nachdem aber habe ich sehr umfassendes Material gesammelt, welches in eclatantester Weise diesem vermeintlichen Gesetze widerspricht.

Dieses Gesetz würde zugleich alle Gesetze der Formentwicklung und besonders die sehr scharfe Aeussierung der stark positiven und stark negativen Krystalle über Bord werfen, also gerade das Wichtigste davon, was uns in dem Gebiete der Krystallographie die letzte Zeit geschenkt hat.

Sieht man von den Ansichten dieser besonderen Schule ab, so findet man, dass bis auf den heutigen Tag für Krystalle sämtliche denkbare Polyederformen als mögliche gelten; nur müssen diese Formen dem Gesetze der Rationalität untergeordnet sein. Ich will sogleich einige der lehrreichsten Beispiele anführen.

Der Sinn des hier aufgestellten Gesetzes ist, dass das Syngonieellipsoid mehr oder weniger dem Rotationsellipsoid angenähert ist, und je mehr es davon abweicht, um so weniger wahrscheinlich ist das Auftreten der betreffenden Krystalle; erfahrungsgemäss beträgt die extreme Abweichung von der Orthogonalität ca.  $20^\circ$ , und solche Krystalle treten nur als seltene Ausnahmefälle auf. Die Abweichung von der Orthogonalität glaube ich am besten als Grad der Anorthosität zu charakterisiren, und diejenigen Krystalle, welche in ihren Formen einen höheren Grad der Anorthosität aufweisen, als dies mit den Worten »pseudotetragonal« und »pseudohexagonal« im eigentlichen Sinne des Wortes vereinbar ist, werde ich als tetragonaloïde resp. hexagonaloïde bezeichnen.

Bei den jetzt gültigen Aufstellungen sind aber ganz abnorme Abweichungen von der Orthogonalität zugelassen, sogar bis auf die Grösse  $28\frac{1}{2}^\circ$  für den Winkel der krystallographischen Axen.

Dieser Winkel ist z. B. von Herrn Haushofer für den monoklinen Paranitrodibrompropionsäure-Aethyläther angenommen, und zwar genauer  $28^\circ 27'$ , und von Herrn Milch für das Platindoppelsalz von Tropinchlorhydrat  $28^\circ 47' 1)$ .

Ueberhaupt ist gerade für die monoklinen Krystalle leicht eine Reihe solcher enormer Abweichungen anzuführen. So z. B. giebt Herr Lenk<sup>2)</sup>

1) Diese Zeitschr. 4, 574 resp. 23, 474.

2) Stobbe, eine neue Synthese ungesättigter Dicarbonsäuren. Ann. d. Chem. 282, 280. Ref. diese Zeitschr. 26, 646.

den Winkel  $138^{\circ}47'$  für  $\gamma$ -Methyläthylbromparaconsäure, und fast genau denselben Winkel giebt auch Herr Traube<sup>1)</sup> für saures äpfelsaures Lithium  $+ 6 \text{ aq}$ , und zwar  $138^{\circ}48'$ .

Dass solche extravagante Complexe durchaus nicht etwa aus der Reihe fallende Ausnahmefälle darstellen, ersieht man daraus, dass man sogar bei verschiedenen Autoren eine fast ununterbrochene Reihe solcher Winkel verfolgen kann bis auf den normalen Winkel  $90^{\circ}$ , welcher in ideeller Form dem von mir aufgestellten Gesetze entsprechen würde. So haben wir z. B. in der Aufstellung von Herrn Haushofer<sup>2)</sup> für saures malonsaures Kalium den Winkel  $43^{\circ}8'$ , in der Aufstellung von Herrn Baker<sup>3)</sup> für Zinkfluoxyvanadat den Winkel  $46^{\circ}$ , in der Aufstellung von Sadebeck<sup>4)</sup> den Winkel  $49^{\circ}3'$  für Salicylsäure, in der Aufstellung von Herrn Friedländer<sup>5)</sup> den Winkel  $50^{\circ}48'$  für Trinitranisol, in der Aufstellung von Herrn Fock den Winkel  $50^{\circ}58'$  für Terpenylsäureäthyläther<sup>6)</sup>, in der Aufstellung von Herrn Groth<sup>7)</sup> für das isobottersaure Baryum den Winkel  $52^{\circ}54'$ , in der Aufstellung von Herrn Bodewig<sup>8)</sup> den Winkel  $54^{\circ}23'$  für die Base  $C_{19}H_{13}N$ , in der Aufstellung von Herrn Levin<sup>9)</sup> den Winkel  $53^{\circ}48'$  für Natrium- $\beta$ -metabromorthonitrobenzoat, in der Aufstellung von Herrn Söffing<sup>10)</sup> den Winkel  $59^{\circ}47'$  für salpetersaures Diäthylparatoluidin.

Somit haben wir die Aenderungen dieser Winkel bis auf die Grösse ca.  $60^{\circ}$  verfolgt, und gerade diese und geringere Grössen sind in den üblichen Aufstellungen besonders stark vertreten, so dass  $60^{\circ}$  für die monoklinen Krystalle als ein sehr verbreiteter Winkel anzusehen wäre.

Merkwürdigerweise sind in den Aufstellungen trikliner Krystalle solche extravagante Winkel viel schwächer vertreten. Ich will aber keine hierzu gehörenden Fälle angeben, da weiterhin ziemlich viele Fälle von Aufstellungen trikliner Krystalle in Betracht kommen.

Nun fragt man sich, ob diese direct aus den Beobachtungen entlehnten Winkel wirklich der Natur der Sache entsprechen, d. h. die betreffenden krystallographischen Axen die Hauptrichtungen der Krystalle darstellen?

Als Antwort auf diese Frage habe ich die Kriterien aufgestellt, welche uns vergewissern können, welche Aufstellung die beste ist.

1) Diese Zeitschr. **31**, 463.

2) Ebenda **6**, 424.

3) Journ. of the Chem. Soc. 1878, 394. Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1727. Liebig's Annalen **202**, 264; Ref. diese Zeitschr. **6**, 533. Derselbe Verf. hat für Ammoniumfluoxyhypovanadat sogar den Winkel  $38^{\circ}2'$  angenommen, aber ohne vollständige Aufstellung der geometrischen Constanten; Ref. diese Zeitschr. **6**, 534.

4) Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. **5**, 574. Ref. diese Zeitschr. **5**, 639.

5) Diese Zeitschr. **3**, 473.

6) Ebenda **7**, 590.

7) Ebenda **5**, 342.

8) Ebenda **3**, 407.

9) Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen. Inaug.-Dissert. Göttingen 1880. Ref. diese Zeitschr. **7**, 548.

10) Inaug.-Dissert. Göttingen 1883. Ref. diese Zeitschr. **9**, 624.

Bei der Bearbeitung des ausserordentlich reichen Materials war ich veranlasst, für die Kriterien die vollkommenste Form aufzusuchen; und nun will ich damit beginnen, diejenige Form derselben darzulegen, welche auf Grund sehr grosser Erfahrung sich als solche erwies. Die Begründung derselben wird in dem Anhang zu dieser Arbeit gegeben. Uebrigens ist dasselbe schon in den Worten enthalten<sup>1)</sup>: »Diejenige Aufstellung muss als die richtige anerkannt werden, bei welcher die Summe der Parameter die minimale Zahl ist.«

Nun habe ich diese Idee in der praktischen Ausführung durch die Einführung des Begriffes des Werthes (resp. Gewichtes) der Aufstellung vervollständigt. Unter diesem Worte wird für jede einzelne Form der Quotient der Anzahl der Flächen (Fl.-Paare) durch den Parameter verstanden.

Unter Parameter wird die dem Quadrat des betreffenden Punktabstandes der isotropen Krystalle proportionale Grösse verstanden. Für die Krystalle des kubischen Typus und die Fläche  $(p_1 p_2 p_3)$  ist diese Grösse  $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$ ; für die Krystalle des hypohexagonalen Typus und die Fläche  $(q_0 q_1 q_2 q_3)$ , wo  $q_2 = q_1 + q_3$ , ist die Grösse  $\frac{3}{4} q_0^2 + q_1^2 + q_3^2 + q_1 q_3$  resp.  $\frac{3}{4} q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 - q_1 q_2$ . Den betreffenden Quotienten, welcher meist einen Bruch darstellt, werde ich in der Form eines Decimalbruches angeben.

Das Erste, was unter Zugrundelegung des Grundgesetzes zur richtigen Aufstellung auffällt, ist zugleich die grosse Vereinfachung der Indices; dieselbe begleitet also stets die Erniedrigung des Anorthositätsgrades resp. die Annäherung an die echten tetragonalen und hexagonalen Krystalle.

Zuerst will ich dies an einer Reihe von Beispielen demonstrieren, welche sich auf monokline und triklinen Krystalle des hypohexagonalen Typus beziehen.

Als erstes Beispiel eines monoklinen Krystalls des hypohexagonalen Typus nehme ich die von Herren Zepharovich und Lewis untersuchten Krystalle des Inosit<sup>2)</sup>. Dieselben zeigen folgende Formen:

	H		D		A	CA	Aa <sup>2</sup>
	004; 040		440; 404		210	244	440
Flächenzahl:	4	4	2	4	2	2	2 11
Parameter:	4	4	2	2	5	24	17
Werth:	4	4	4	0,50	0,40	0,40	0,42 4,42

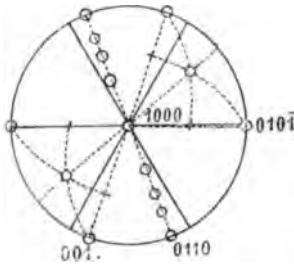
Man ersieht direct, dass durch diese Aufstellung die Gesetze der Formentwicklung vollständig gebrochen werden, indem bei so geringer Anzahl

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 87, 30.

<sup>2)</sup> Aus Sitzungen der krystallogr. Gesellsch. zu London 1877, Nr. 4—3; Ref. in dieser Zeitschr. 2, 490. Zepharovich's Resultate (Sitz.-Ber. d. Akad. Wien 58 (44), 421) sind in dieser Zeitschr. 1, 406 angeführt. Seine Constanten sind: 4,0872 : 4 : 4,5602;  $\beta = 68^\circ 21'$ .

der Formen sogar Formen von IV. Periode und solche vom Parameter 24 vorkommen. Dabei wird der Grad der Anorthosität durch den Winkel  $\beta = 68^\circ 21'$  ausgedrückt.

Fig. 4.



Das Diagramm (Fig. 4) zeigt aber, dass die Krystalle zum hypohexagonalen Typus gehören und als pseudorhombisch zu bezeichnen sind, indem in graphischer Darstellung die Anorthosität gleich Null angenommen werden kann. Dabei erwirbt die Formenentwicklung die gewöhnliche Regelmässigkeit, und dadurch nimmt der Werth der Aufstellung sehr ansehnlich zu, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht, welche sich auf die Transformationsgleichungen

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_2 : p_1 + p_3 : p_1 : - p_3 \quad \text{stützt.}$$

Nr. 4.

	H		O		D		A	
	1000; 0101; 0011; 1112; 1110; 2110, 1220							
	(010)	(001)	(101)	(214)	(210)	(110)	(410)	
Flächenanz.:	1	1	1	2	2	2	2	11
Parameter:	$\frac{3}{4}$	1	1	3	1	4	4	
Werth:	1	1	1	0,50	1	0,50	0,40	5,40

Hier sind in Paranthesen Lewis' Symbole zusammengestellt. Bei der Berechnung des Werthes wird der Bruch  $\frac{3}{4}$  stets für Eins gehalten.

Um die Abweichung von dem ideellen Falle eines hexagonalen Krystalles anschaulich darzustellen, wird an diesem und sämmtlichen anderen Diagrammen die Theilung der Hemisphäre in sechs Dodekanten ausgeführt.

Nun ersieht man für Inosit, dass, obgleich die Krystalle desselben pseudorhombisch sind, derselbe ziemlich grosse Abweichungen von dem ideellen Typus zeigt, indem der Winkel  $(0110):(0011)$  anstatt  $60^\circ$  nur  $40^\circ$  beträgt. Die Krystalle desselben sind also stark positiv in Bezug auf die Axe  $[0101]$ ; sie sind aber auch stark positiv in Bezug auf die Axe  $[1000]$ , da der Winkel  $(1000):(1110)$ , anstatt  $49^\circ$  der isotropen Krystalle,  $64^\circ$  misst. Leider finde ich keine Angaben über Spaltungsverhältnisse. Sehr bezeichnend ist die Angabe, dass Cloëtta die Form  $\{214\}$  als die vorherrschende fand. Nun ist bei der neuen Aufstellung diese Form in der I. Periode.

Die zwei folgenden Beispiele entnehme ich den ausgezeichneten Untersuchungen Haushofer's über Phosphate und Arseniate<sup>1)</sup>. Auch hier ersehe ich einen Widerspruch mit den Gesetzen der Formenentwicklung.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 7, 257 und 258.

Betrachten wir zuerst das Salz  $HMgAsO_4$ , 7 aq, für welches Derselbe die Constanten giebt:

$$0,4473 : 1 : 0,2598; \beta = 85^\circ 34'$$

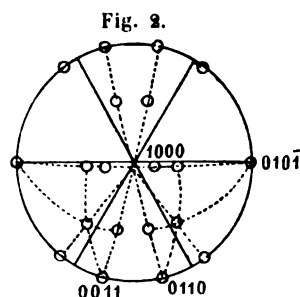
und die beobachteten Formen:

<i>H</i>	<i>D</i>		<i>O</i>		<i>A</i>	<i>Aa</i>	<i>Aγ</i>	
010	110, 011		11 $\bar{1}$ , 111		120	031	131	
1	2	2	2	2	2	2	2	15
1	2	2	3	3	5	10	11	
1	1	1	0,66	0,66	0,40	0,20	0,20	5,12

Aus dem Diagramm (Fig. 2) ersieht man, dass der Krystall zum hypohexagonalen Typus gehört. Dementsprechend sind die Transformationsgleichungen

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = \\ 2p_1 : p_2 + p_3 : 2p_3 : -p_2 + p_3$$

zur Anwendung zu bringen, und dann ergibt sich folgende Tabelle:



Nr. 2.	<i>H</i>		<i>D</i>				<i>O</i>	<i>A</i>	
	010 $\bar{1}$ , 0110;	110 $\bar{1}$ , 10 $\bar{1}\bar{1}$ , 1110, 021 $\bar{1}$ ;					121 $\bar{1}$ ;	210 $\bar{1}$	
	(010) (011)	(120) (11 $\bar{1}$ ) (111) (031)					(131)	(110)	
	1	2	2	2	2	2	2	2	15
	1	1	1	1	1	3	3	4	
	1	2	1	1	1	0,66	0,50	0,50	7,66

Die Formenentwicklung ist regelmässig geworden, und der Wert der Aufstellung hat viel zugenommen. Trotzdem bemerkt man eine ungemein grosse Abweichung von den echt hexagonalen Formen, indem der Winkel (0110) : (0011) anstatt 60° nur ca. 30° gross ist. Das ist überhaupt eine der grössten Abweichungen unter den hypohexagonalen Krystallen. Auf einige solcher Fälle war schon in der »Kritischen Uebersicht der Krystallformen des Mineralreiches« hingewiesen. Der Krystall ist also in Bezug auf die Axe (010 $\bar{1}$ ) ungemein stark positiv; und nun, wie es vorauszusehen war, sind die Krystalle tafelig nach (010 $\bar{1}$ ).

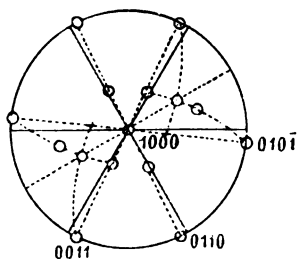
Noch lehrreicher sind die Krystalle des Salzes  $(P_2O_6)_2Na_6H_3$ , 20 aq, für welche Haushofer die Constanten giebt:

$$1,3638 : 1 : 0,5764; \beta = 78^\circ 38'.$$

Die Formenentwicklung ist vollkommen unzulässig und zwar:

$H$	$O$	$A\alpha\beta$	$A\alpha^3$	$Aa^2b$
004, 400, 040;	$\bar{1}11$ ;	$\bar{5}53$ ;	$50\bar{1}$ , $501$ ;	$\bar{5}51$ , $551$
1 1 1	2	2	1 1	2 2 13
1 1 1	3	59	26 26	54 54
1 1 1	0,66	0,04	0,04 0,04	0,04 0,04 3,86

Fig. 3.



Das Diagramm (Fig. 3) zeigt, dass der Krystall dem hypohexagonalen Typus angehört, und dabei den echten hexagonalen Krystallen ziemlich nahe steht.

Bringt man die Transformationsgleichungen

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = \\ 2p_2 : p_1 + 5p_3 : 2p_1 : p_1 - 5p_3$$

zur Anwendung, so lässt sich folgende Tabelle zusammenfassen:

Nr. 3.	$H$	$D$	$O$	$C$
	1000, 040 $\bar{1}$ , 0410, 0041;	1110, 10 $\bar{1}1$ , 0421;	11 $\bar{1}2$ ;	12 $\bar{1}3$
	(040) (004) (504) (50 $\bar{1}$ )	(551) ( $\bar{5}51$ ) (100)	( $\bar{5}53$ ) ( $\bar{1}11$ )	
	1 1 1 1	2 2 1	2	2 13
	$\frac{3}{4}$ 1 1 1	1' 1' 3	3'	7'
	1 1 1 1	1 1 0,33	0,50	0,12 6,95

Natürlich hat der Werth der Aufstellung kolossal zugenommen, und zwar sich fast verdoppelt.

Das folgende Beispiel entnehme ich den Untersuchungen von Herrn Negri und zwar über die Krystalle von Amidophenylguanidinnitrat<sup>1)</sup>. Die angegebenen Constanten sind:

$$0,5065 : 1 : 0,2567; \beta = 85^\circ 47'.$$

Auch hier bemerkt man unmögliche Formenentwicklung, und zwar:

$H$	$D$	$CB$	$Aa\gamma$
040;	104, 10 $\bar{1}$ , 110;	344;	14 $\bar{1}$
1	1 1 2	2	2 9
1	2 2 2	26	18
1	0,50 0,50 1	0,08	0,11 3,19

Die Anwendung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : 2p_1 + 2p_3 : 4p_3 : -2p_1 + 2p_3$$

lässt uns folgende Tabelle zusammenfassen:

<sup>1)</sup> Aus Gazz. chim. ital. 1896, 2, 486; Ref. in dieser Zeitschr. 30, 486.



Nr. 4.	<i>H</i>		<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>
	1000(010), 0110(101), 0011(10 $\bar{1}$ ); 10 $\bar{1}\bar{1}$ (11 $\bar{1}$ ); 121 $\bar{1}$ (344); 1220(110)				
	1	1	1	2	2
	1	1	1	3	4
	1	1	1	0,50	0,40
					4,90

Das Diagramm (Fig. 4) zeigt, dass der Krystall des hypo-hexagonalen Typus nicht nur den rhombischen, sondern sogar den echten hexagonalen Krystallen nahe steht.

Folgendes Beispiel entnehme ich den ausgezeichneten Untersuchungen Herrn Wyrouboff's, des hochverdienten Forschers, welcher vielleicht mehr als irgend ein anderer das Krystallbeobachtungsmaterial bereichert hat.

Besonders lehrreich ist das Beispiel der Krystalle des Doppelsalzes  $C_4H_4O_6NaK$ , 3 aq, für welches folgende Constanten angegeben worden sind<sup>1)</sup>:

$$2,2762 : 1 : 3,5452; \beta = 97^\circ 54'.$$

Die angegebene Formenentwicklung ist eine ganz unmögliche, und zwar:

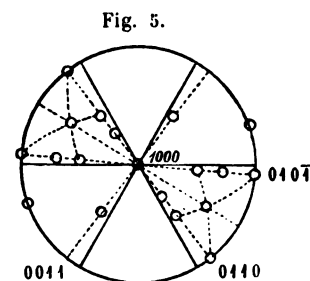
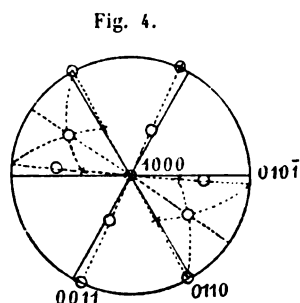
<i>H</i>	<i>D</i>	<i>Aa</i>	<i>BA\gamma</i>	<i>Aa^4</i>	<i>Aa\gamma A\gamma</i>	<i>Aa^2b</i>
100, 010; 101;	310, 103;	349;	610 <sup>2)</sup> ;	329, 329;	929	
1	1	2	1	2	2	16
1	1	2	10	10	106	37
1	1	0,50	0,20	0,10	0,02	0,06
					0,02	0,02
					0,01	2,93

Wie aus Diagramm Fig. 5 leicht zu sehen ist, ist der Krystall nicht nur den rhombischen nahe stehend, sondern einigermaßen den echten hexagonalen Krystallen angenähert. Um aber dies klar zu legen, muss man die Transformationsgleichungen

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 =$$

$$9p_2 : + 3p_1 + p_3 : 2p_3 : - 3p_1 + p_3$$

zu Hülfe nehmen und folgende Tabelle zusammenfassen:



1) Bull. d. l. soc. chim., Paris 45, 52 ff.; Ref. in dieser Zeitschr. 14, 409. In die Arbeit haben sich einige Fehler eingeschlichen, welche theilweise auch in das Referat in diese Zeitschrift übergegangen sind. Bei zonaler Formenentwicklung bieten aber solche Fehler keine Gefahr, wenn nur die Anzahl der ausgeführten Messungen hinreichend ist, um die Formen eindeutig zu bestimmen.

2) Im Original steht 710, aber schon Herr Groth hat darauf hingewiesen, dass diese Form durch 610 ausgedrückt werden soll (diese Zeitschr. 14, 410). Es wären noch andere Fehler zu verzeichnen.

Nr. 5.	<i>H</i>			<i>D</i>			<i>O</i>	<i>A</i>			
	1000, 0110, 010 $\bar{1}$ ; 110 $\bar{1}$ , 1110, 1011, 0 $\bar{1}$ 12; 121 $\bar{1}$ ; 120 $\bar{2}$ ; 2110										
	(010)	(103)	(100)	(310)	(329)	( $\bar{3}$ 29)	( $\bar{1}$ 01)	(929)	(610)	(349)	
	1	1	1	2	2	2	1	2	2	2	16
	$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	1	3	3	4	4	
	1	1	1	1	1	1	0,33	0,50	0,40	0,50	7,73

Somit ersieht man, dass mit der Ersetzung der Aufstellung durch die neue der Werth derselben sich mehr als verdoppelt hat. Bezeichnend ist auch die Angabe der Spaltungsfläche (310), welche jetzt die Indices (10 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ) erhält, also sich in die Formen I. Periode einreihet.

Nicht immer ist aber die richtige Aufstellung diejenige, bei welcher der Grad der Anorthosität der minimale ist. Natürlich kann man in jedem Complex solche krystallographische Axen auswählen, dass der Grad der Anorthosität vermindert wird; bei unrichtiger Aufstellung nimmt aber zugleich der Werth der Aufstellung ab, und die Formenentwicklung erweist sich als unregelmässig. Bis zur allerletzten Zeit liessen sich verschiedene Autoren bei der Aufstellung des Complexes von verschiedenen Ansichten leiten. Einige, und hierzu gehört die überwiegende Mehrzahl der Autoren, bestreben sich den Werth der Aufstellung inöglichst zu vergrössern; leider stand ihnen der Apparat der obligatorischen Bedingungen im Wege, ebenso wie die Unkenntniss des hypohexagonalen Typus. Andere suchen die Analogien mit den Complexen der Krystalle, welche ihnen chemisch ähnlich scheinen; es giebt Autoren, welche, wie es scheint, überhaupt der richtigen Aufstellung keine Beachtung schenken; endlich giebt es auch eine Anzahl Autoren, welche das Hauptgewicht auf den Grad der Anorthosität legen. Hierzu gehört auch in den meisten Aufstellungen Hr. Wyruboff, obgleich es ziemlich oft vorkommt, dass dieser Forscher diesen Standpunkt verlässt und sich den Analogien zukehrt.

Als Beispiel solcher Aufstellung, bei welcher der Grad der Anorthosität unrichtig zu gering angenommen war, will ich das von Hrn. Wyruboff untersuchte Oxalat von der Zusammensetzung  $Al_2(C_2O_4)_3Na_3(NH_4)_3, 7aq$  auswählen.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,2147 : 1 : 1,8560; \quad \beta = 90^\circ 30'.$$

Die beobachteten Formen zeigen aber unregelmässige Entwicklung:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>B</i>	<i>Aa</i> <sup>2</sup>
010, 100;	101;	111;	21 $\bar{2}$ ;	410
1	1	1	2	2
1	1	2	3	9
1	1	0,50	0,66	0,22
				0,12
				3,50

Das Diagramm (Fig. 6) zeigt, dass der Krystall<sup>1)</sup> dem hypohehexagonalen Typus angehört und den echten hexagonalen Krystallen einigermaßen nahe steht, aber ziemlich bedeutenden Grad der Anorthosität aufweist.

Unter Anwendung der Transformationsgleichungen:

$$\begin{aligned} q_0 : q_1 : q_2 : q_3 &= 2p_1 - 2p_3 : p_1 + \frac{1}{2}p_2 + \\ &\quad 3p_3 : 2p_1 + 6p_3 : p_1 - \frac{1}{2}p_2 + 3p_3 \end{aligned}$$

lässt sich folgende Tabelle zusammenfassen:

Nr. 6.	H		D			C	
	040 $\bar{1}$ , 0440;		0424, 40 $\bar{1}\bar{1}$ , 4440;			2424	
	(040)	(144)	(404)	(24 $\bar{2}$ )	(440)	(400)	
	4	2	4	2	2	4	9
	4	4	3	4	4	6	
	4	2	0,33	4	4	0,17	5,50

Also auch in diesem Falle mit der bedeutenden Zunahme des Werthes der Aufstellung ist die Annäherung an echt hexagonale Krystalle verbunden. Genau dieselbe Formenentwicklung kommt den isomorphen Salzen zu, in welchen  $Al_2$  durch  $Cr_2$  resp.  $Fe_2$  ersetzt ist.

Jetzt wenden wir uns der Betrachtung der triklinen Krystalle des hypohehexagonalen Typus zu, und zwar denjenigen, in welchen die angegebenen Gesetze scheinbar gebrochen werden entweder durch sehr starke Anorthosität oder durch extravagante Constanten, oder endlich durch unmögliche Formenentwicklung.

Das erste Beispiel erlaube ich mir, den schönen Untersuchungen von Hrn. Penfield über Alkalipentahalogenide zu entnehmen<sup>2)</sup>, und zwar die Krystalle von  $CsJ_5$ .

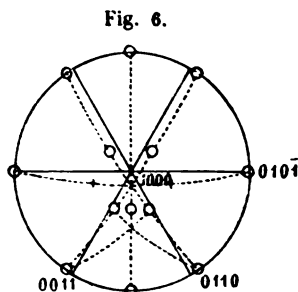
Die angegebenen Constanten sind:

$$0,9890 : 1 : 0,42765; \quad \alpha = 96^\circ 56', \quad \beta = 89^\circ 55\frac{1}{2}', \quad \gamma = 90^\circ 24\frac{1}{2}'.$$

Aus diesen Zahlen hätte man sich vorstellen können, dass bei ziemlich geringer Anorthosität hier ein tetragonaloöder Krystall vorliegt mit besonderer dritter Axe, der Krystall mit scharf ausgeprägtem negativen Antlitz. Aber eine geringe Anzahl der beobachteten Formen zeigt eine unzulässige Entwicklung.

1) Aus Bull. de la soc. franç. d. min. **23**, 65 ff. Ref. in dieser Zeitschr. **35**, 648.

2) Aus Americ. Journ. of Sc. (3) **44**, 46. Ref. in dieser Zeitschr. **23**, 603.



$H$	$D$			$A$	$A\gamma$		$CB$		$Aa^2$			
100, 001; 110, 110, 011; 024; 311, 311; 341, 341; 041 <sup>1)</sup>	1	1	2	2	2	5	11	11	26	26	17	11
1	1	0,50	0,50	0,50	0,20	0,09	0,09	0,04	0,04	0,06	4,02	

Das Diagramm (Fig. 7) weist auf einen hypohexagonalen, den echten hexagonalen sehr nahe stehenden Krystall. Dazu gehören die Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_1 : -p_2 + p_3 : 3p_3 : p_2 + 2p_3.$$

Darauf basirt folgende Tabelle:

Nr. 7.	<i>H</i>			<i>D</i>				<i>O</i>		<i>A</i>	
	1000, 0011, 0110;	1101, 1101, 1011, 1011, 0112;	1112, 1112;	0132							
	(100) (011) (021)	(110) (110) (311) (311) (041)	(341) (341) (001)								
	$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	1	1	3	3	3	7 11
	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,33	0,25	0,25	0,14 5,97

Fig. 7.

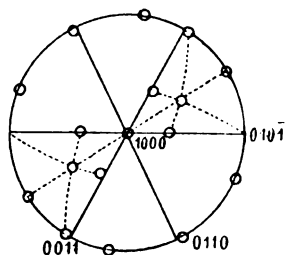
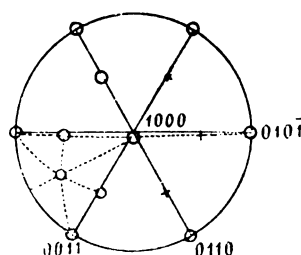


Fig. 8.



Der Werth der Aufstellung ist also anderthalb Mal grösser geworden.

Noch mehr unzulässig ist die Formenentwicklung in dem von Herrn Zingel untersuchten α-Dinitrophenyl-Metanitrobenzoat<sup>2)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,7137 : 1 : 1,7671; \quad \alpha = 88^\circ 50', \quad \beta = 92^\circ 13', \quad \gamma = 96^\circ 24'$$

und die beobachteten Formen:

<i>H</i>	<i>D</i>		<i>B</i>		<i>Aa</i> <sup>2</sup>	<i>AaγA</i>			
100, 001; 011, 011; 122, 122; 104; 126	1	1	2	2	9	9	17	41	8
	1	1	0,50	0,50	0,11	0,11	0,06	0,02	3,30

Aus dem Diagramm (Fig. 8) ersieht man, dass dieser Krystall fast pseudo-hexagonal ist. Die angewendeten Gleichungen sind:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -4p_1 : -p_2 + p_3 : -2p_2 : -p_2 - p_3.$$

1) Da für triklinen Krystalle sämtliche Formen durch gleiche Flächenanzahl vertreten sind, so ist die Angabe dieser Anzahl unnöthig.

2) Aus Inaug.-Dissert. »Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen«, Göttingen 1883. Ref. in dieser Zeitschr. 10, 449.

Daraus folgt:

Nr. 8.	H				D			O	
	1000, 010 $\bar{1}$ , 001 $\bar{1}$ , 0110;	101 $\bar{1}$ , 1110, 110 $\bar{1}$ ;	111 $\bar{2}$						
	(100) (004) (011) (011)	(122) (122) (104) (126)							
	$\frac{3}{4}$ 1 1 1	1 1 1	3	8					
	1 1 1 1	0,50 0,50 0,50	0,25	5,75					

Der Werth der Aufstellung, bei welcher der Krystall fast hexagonal erscheint, hat somit auf mehr als anderthalb Mal zugenommen. Bei dieser Aufstellung ist der Krystall stark positiv in Bezug auf die Hauptaxe, und dies äussert sich in tafelförmiger Form.

Folgendes Beispiel entnehme ich wieder den Untersuchungen des unermüdeten Forschers Herrn Wyruboff, und zwar die Krystalle des Thalliumhyposulfat<sup>1)</sup> von der Zusammensetzung  $3Tl_2S_2O_6 + Tl_2SO_4$ .

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,5736 : 4 : 0,2957; \quad \alpha = 87^\circ 28', \quad \beta = 106^\circ 54', \quad \gamma = 88^\circ 40'$$

und die beobachteten Formen:

H	D		B	$Aa^2$	
001, 010;	110, 110;	22 $\bar{1}$ ;	044		
1 1	2 2	9	17 6		
1 1	0,50 0,50	0,11	0,06 3,17		

Aus dem Diagramm (Fig. 9) ersieht man, dass, abgesehen von nicht sehr grosser Anorthosität, der Krystall als pseudohexagonal zu bezeichnen ist. Die angewendeten Gleichungen sind:

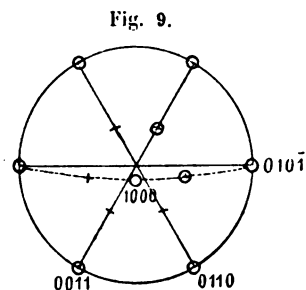
$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 =$$

$$-4p_3 : -p_1 + p_2 : -2p_1 : -p_1 - p_2.$$

Daraus folgt:

Nr. 9.	H				D		
	1000(001), 010 $\bar{1}$ (010), 001 $\bar{1}$ (110), 0110(110);	110 $\bar{1}$ (041), 1110(22 $\bar{1}$ )					
	$\frac{3}{4}$ 1 1 1	1 1	6				
	1 1 1 1	0,50 0,50	5,00				

Wir finden wieder dasselbe Resultat: Annäherung an die pseudohexagonalen Krystalle und zugleich ansehnliche Zunahme des Werthes der Aufstellung.



<sup>1)</sup> Aus Bull. de la soc. miner. 7, 439 ff.; Ref. in dieser Zeitschr. 11, 636. Leider haben sich in dem Referate einige Druckfehler eingeschlichen, was übrigens sehr leicht bei zonaler Entwicklung zum Vorschein kommt. Der wichtigste Druckfehler ist die Angabe der Form (014) unter den beobachteten.

Folgende Beispiele entnehme ich der Untersuchung desselben Gelehrten über die Salze der Weinsäure und Traubensäure.

Auch hier treffen wir Aufstellungen, welche zu ganz unzulässigen Formenentwicklungen führen, während bei der richtigen Aufstellung die Krystalle sich ziemlich nahe echten hexagonalen Krystallen erweisen.

Zuerst ziehe ich die Krystalle des inactiv weinsauren Doppelsalzes  $C_4H_4O_6NaTl \cdot 2\frac{1}{2}aq$  und des ihm isomorphen Salzes  $C_4H_4O_6NaRb \cdot 2\frac{1}{2}aq$  in Betracht<sup>1)</sup>.

Für diese Salze sind die Constanten angegeben:

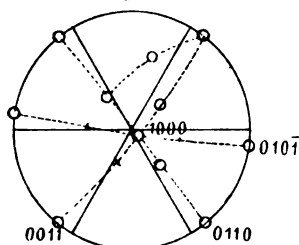
$$2,4027 : 4 : 3,3413; \alpha = 86^\circ 25', \beta = 103^\circ 39', \gamma = 82^\circ 29'$$

$$\text{resp. } 2,3838 : 4 : 3,3268; \alpha = 86^\circ 56', \beta = 104^\circ 54', \gamma = 81^\circ 38'.$$

Die beobachteten Formen sind:

<i>H</i>	<i>C</i>	<i>Aa</i>	<i>Ma</i>	<i>BAa</i>
040, 004; 412;	340, 340;	346, 346, 346;	916	
4 4	6	10 10	46 46 46	118 9
4 4	0,17	0,10 0,10	0,02 0,02 0,02	0,01 2,44

Fig. 10.



Aus dem Diagramm (Fig. 10) ersieht man die Annäherung an einen hexagonalen Krystall, und zugleich sehr einfache Combination: fast lauter Formen I. Periode. Dazu wurden die Gleichungen

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -2p_1 + p_3 : +6p_2 +$$

$$p_3 : 2p_1 + 3p_3 : 2p_1 - 6p_2 + 2p_3$$

zur Anwendung gebracht und folgende Tabelle zusammengefasst:

Nr. 10.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>C</i>
	1000, 0101, 0011, 0110;	1110, 1110, 1011;	1112;	1132
	(916) (010) (346) (412)	(340) (346) (346)	(340)	(004)
	$\frac{3}{4}$ 4 4 4	4 4 4	3	7 9
	4 4 4 4	0,50 0,50 0,50	0,25	0,12 5,87

Der Werth der Aufstellung hat sich also mehr als verdoppelt.

Für das Salz  $C_4H_4O_6LiTl \cdot 2aq$  werden die Constanten gegeben:

$$2,0760 : 4 : 3,1723; \alpha = 88^\circ 28', \beta = 94^\circ 26', \gamma = 89^\circ 20'.$$

Die beobachteten Formen sind:

<sup>1)</sup> Aus Bull. de la soc. chim. Paris 1886, 45, 52; Ref. in dieser Zeitschr. 14, 114.



$$1,9767 : 1 : 0,7758; \quad \alpha = 90^\circ 52', \quad \beta = 98^\circ 8', \quad \gamma = 84^\circ 33'$$

und dementsprechend führt er folgende Formenentwicklung an:

$H$	$D$	$O$	$A$	$C$	$Aa$	$CA$	$Aa^2\gamma$	$Aa^4$	$Aa^4\gamma$						
100,004; 110,110; 111; 021,201; 112,112; 310; 121,121; 511; 601; 711															
4	4	2	2	3	5	5	6	6	10	21	21	27	37	51	15
1	1	0,50	0,50	0,33	0,20	0,20	0,17	0,17	0,10	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02	4,36

Ersetzt man diese Indices durch die richtigen vermittelt der Gleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 =$$

$$-4p_1 + 4p_2 : -p_1 - 11p_2 + 6p_3 : 2p_1 - 2p_2 + 12p_3 : 3p_1 + 9p_2 + 6p_3,$$

so kommt man zu folgender Zusammenstellung:

Nr. 12.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>
	1000, 0101, 0011, 0110; 1110, 1101, 1110, 0121; 2110, 2101,		
	(511) (110) (112) (112) (201) (111) (121) (001) (310) (601)		
	3	4	4
	1	1	1
	1	1	1
	0,50	0,50	0,50
	0,33	0,25	0,25
	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>CA</i>
	2101, 1220; 1213; 1123; 1523		
	(121) (111) (021) (100) (110)		
	4	4	7
	19	31	15
	0,25	0,20	0,12
	0,05	0,03	6,98

Vielleicht ist der Grund seiner Aufstellung die Angabe, dass Spaltbarkeit parallel (100) (also (1123) neuer Aufst.) vorhanden ist und dabei ziemlich vollkommene. Dies ist die einzige mir bekannte Angabe der Spaltbarkeit von so complicirten Indices. Leider ist es unmöglich, diese Angabe zu bestätigen. Erweist sie sich aber als ganz richtig, so würde das heissen, dass Spaltflächen nach Formen mit so complicirten Indices vorkommen können. Als vereinzelte Angabe, welche durch keinen anderen Forscher bestätigt wurde, verbleibt dieselbe unter Frage.

Die für diesen Fall bestimmten Transformationsgleichungen sind die complicirtesten, welche mir je vorgekommen waren.

Gelegentlich dieser Aufstellung erlaube ich mir die allgemeine Bemerkung auszusprechen, dass in jeder Aufstellung die Vorstellung des Verfs. von dem Complexe und von dessen Formenentwicklung ausgedrückt wird; jede solche enthält in sich eine Hypothese, indem der Verf. angiebt, welche Formen bei weiterer Entwicklung die wahrscheinlichsten sind.

Bei so extravagant complicirten Transformationsgleichungen, wie die eben angegebenen, kommt der Unterschied in den Vorstellungen zweier Verff. am schärfsten zum Vorschein. Wenn man z. B. bei der Vorstellung von Hrn. Hecht sich nur wundern kann, dass die Form {010} nicht zur Entwicklung kam, würde das Erscheinen dieser Form in meiner Vorstellung



fast als unmöglich zu bezeichnen sein, da derselben die Indices  $\{4.\overline{11}.\overline{2}9\}$  zukämen, also eine Form  $111\overline{1}$  V. Periode mit dem Parameter 119. Bei der Vorstellung Hrn. Hecht's sieht man in dem Krystalle keine Annäherung an einen tetragonalen Krystall, während in meiner Vorstellung, wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, sich grosse Annäherung an hexagonale Krystalle kundgiebt.

Nun finden wir in der Anwendung des allgemeinen Kriteriums ein ausgezeichnetes Mittel zur Verification der verschiedenen Hypothesen, und man sieht, dass jedes Mal, wenn die Hypothese sich auf die Annäherung an hexagonale und tetragonale Krystalle stützt, sie sich als die richtige erweist. In diesem stetigen Zusammenfallen ersehe ich gerade den allgemeinsten Beweis des von mir hervorgehobenen Gesetzes.

Zum Schlusse erlaube ich mir über die hexagonaloiden triklinen Krystalle des hypohexagonalen Typus noch zu erwähnen, dass Fälle vorkommen, in welchen man einen Hinweis auf niedere Symmetriearten der hexagonalen Syngonie ersehen kann, z. B. auf Reduction der sechszähligen Symmetrie zu dreizähliger. Als solches Beispiel kann ich die von Herrn Becker untersuchten Krystalle der Uranverbindung von der Zusammensetzung  $5KF.2UO_2F_2$  <sup>1)</sup> anführen.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,6222 : 1 : 0,568; \alpha = 72^\circ 38', \beta = 116^\circ 23', \gamma = 111^\circ 57'$$

und die beobachteten Formen:

<i>H</i>			<i>D</i>	<i>O</i>	<i>B</i>	<i>CA</i>	
100, 040, 004;	110;	111;	122;	112			
1	1	1	2	3	9	21	7
1	1	1	0,50	0,33	0,11	0,05	3,98

Auf Grund der Transformationsgleichungen

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2(p_1 + p_2) : 3p_3 : -2p_1 + p_2 : -2p_1 + p_2 - 3p_3$$

ist folgende Tabelle zusammengefasst:

<i>H</i>			<i>D</i>			<i>A</i>	
0401, 0410, 0011;	1011, 1101, 1110;	2011					
(004) (111) (110)	(100) (122) (112)	(010)					
1	1	1	1	1	1	4	7
1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,25	4,75

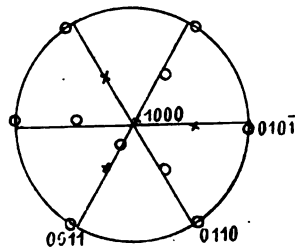
Das Diagramm Fig. 13 weist auf grosse Annäherung an die echten hexagonalen Krystalle und auf den erwähnten Umstand hin.

Jetzt will ich einige Beispiele von Krystallen des kubischen Typus

<sup>1)</sup> Aus Journ. of the Chem. Soc. 1879 und Liebig's Annal. 202, 329; Ref. in dieser Zeitschr. 6, 642.

anführen, deren richtige Aufstellung sie zugleich den höheren Syngonietypen annähert und den Werth der Aufstellung steigert, natürlich auch die Indices vereinfacht.

Fig. 43.



In dieser Hinsicht sind besonders hexagonaloide Krystalle von Interesse, von denen einige den echten hexagonalen und sogar den echten kubischen sehr nahe stehen. Der merkwürdigste mir vorgekommene Fall betrifft die von Herrn Penfield untersuchten Krystalle von  $CsHgCl_3$ , zweite Modification<sup>1)</sup>, und die ihnen isomorphen von  $CsHgClBr_2$ .

Es wurden sehr complicirte Combinationen constatirt, und, was sehr merkwürdig ist, dieselben Formen, wie z. B.  $(\bar{1}91)$ ,  $(\bar{1}15.4)$  und dergl., lassen sich an Krystallen beider Salze auffinden. Infolge ihres Isomorphismus will ich die beiden zusammen betrachten.

Für das erste sind die Constanten angegeben:

$$0,57735 : 1 : 0,40884$$

und für das zweite approximativ dieselben.

Die angeführten beobachteten Formen sind:

H	D	O	A	Q	A $\gamma$
010; $\bar{1}\bar{1}0$ ; 111, $\bar{1}\bar{1}1$ , $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ , $\bar{1}\bar{1}1$ ; 201, 021, 0 $\bar{2}1$ ; 132, $\bar{1}\bar{3}2$ ; $\bar{1}31$ , $\bar{1}\bar{3}1$ ;					
1	2	3	3	3	5
1	0,50	0,33	0,33	0,33	0,20
<hr/>					
<i>Aa<math>\gamma</math>C AabA Aa<math>\gamma</math>Aa Aa<math>\gamma</math>Aa Aa<math>\gamma</math>Aa Aa<math>\gamma</math>Aa Aa<math>\gamma</math>Aa</i>					
795; 2.12.7; $\bar{1}\bar{9}7$ ; $\bar{1}\bar{7}1$ ; $\bar{1}\bar{9}1$ ; 11.3.1; $\bar{1}15.4$					
155 197 131 51 83 131 227					
sämtlich geringer als 0,10					3,57

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 - p_2 + 2p_3 : -p_1 + p_2 + 2p_3 : 2p_1 + 2p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

Nr. 44.	H	D	A
	001, 010, 100; $\bar{1}\bar{1}0$ , 0 $\bar{1}1$ , 011, 101; 021, 012, 120, $\bar{2}10$ , $\bar{1}20$ , 201, 102;		
	(201)( $\bar{1}\bar{3}1$ )( $\bar{1}\bar{3}1$ )(010)( $\bar{1}\bar{1}0$ )(132)( $\bar{1}\bar{3}2$ )(021)(111)( $\bar{1}\bar{1}1$ )( $\bar{1}\bar{1}1$ )( $\bar{1}\bar{9}1$ )(0 $\bar{2}1$ )( $\bar{1}\bar{1}1$ )		
	1 1 1 2 2 2 2 5 5 5 5 5 5 5		
	1 1 1 0,50 0,50 0,50 0,50 0,20 0,20 0,20 0,20 0,20 0,20 0,20		

<sup>1)</sup> Herr Penfield selbst hat die beiden Modificationen sehr genau untersucht schrieb aber beiden dieselben Constanten zu. Dem entgegen hat der Referent, Herr Muthmann, in dieser Zeitschr. 23, 611 darauf hingewiesen, dass die zweite Modification nicht der rhombischen, sondern der triklinen Syngonie angehört. Die Originalarbeit erschien in Amer. Journ. of Sc. 1892 (3), 44, 160 ff.

<i>B</i> (Fig. 14 irrthüml. 403)	<i>Aα</i>	<i>CA</i>				<i>Aαα</i>
$2\bar{2}1$ (2.12.1)	$\bar{2}30$ , (1.15.1)	$2\bar{1}4$ , (795)	$412$ , (197)	$2\bar{1}4$ , (11.3.1)	$\bar{2}50$ , (171)	
9	13	21	21	21	29	20
0,11	0,07	0,05	0,05	0,05	0,03	6,76

Der Werth der Aufstellung hat sich also fast verdoppelt. Zugleich erwies sich, dass die Krystalle echte pseudokubische sind, so dass im Diagramm Fig. 14 ich die kubische Sphärentheilung anwenden konnte. Sogar die Formenentwicklung steht der der kubischen Krystalle sehr nahe, etwa wie im Pyrit, wo ebenfalls hauptsächlich die Hauptzonen sehr reiche Entwicklung erhalten.

Dieser Fall ist auch dadurch besonders interessant, dass diese Modification der anderen, rhombischen, so nahe verwandt ist, dass Hr. Penfield die beiden auf ein und dasselbe Axensystem bezog. Diese Verhältnisse werden specieller weiter besprochen.

Auch in einem anderen Falle ersehen wir grosse Annäherung an die kubischen Krystalle. Dieser ist gerade derjenige, schon oben (S. 325) erwähnte Fall, in welchem die vom Verf. (Herrn Milch) angegebenen Constanten sich durch den höchsten Grad der Anorthosität auszeichnen, und zwar der Fall der Krystalle des Platindoppelsalzes von Tropinchlorhydrat  $(C_8H_5NOHCl)_2PtCl_4$ .

Der Verf. hat ein solches Axensystem aufgesucht, dass trotz solcher ausnahmsweisen Anorthosität die beobachtete Combination durch sehr einfache Indices ausgedrückt wird; doch hat sich die selten vorkommende Form  $(20\bar{3})$  eingeschlichen.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,1425 : 1 : 1,4648; \quad \beta = 151^\circ 13'$$

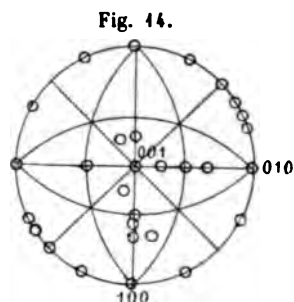
und die beobachteten Formen:

<i>H</i>	<i>D</i>		<i>O</i>	<i>C</i>	<i>Aα</i>	
010, 004;	110, 101;	111;	112;	203		
1 1	2 1	2	2	1	10	
1 1	2 2	3	6	13		
1 1	1 0,50	0,66	0,33	0,08	4,58	

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

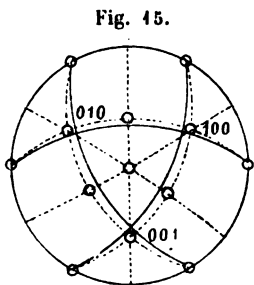
$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + p_2 : -p_1 - p_2 : 2p_1 + 2p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:



Nr. 15.	<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>		
	004(004), 0 $\bar{1}$ 0(11 $\bar{1}$ ); 1 $\bar{1}$ 0(010), 0 $\bar{1}$ 1(110), 1 $\bar{1}$ 0(10 $\bar{1}$ ), 0 $\bar{1}$ 1; 111(203);						
	1	1	2	2	1	2	10
	1	1	2	2	2	2	3
	1	1	1	1	0.50	1	0.33
							5.83

Um die Annäherung an die kubischen Krystalle anschaulicher darzustellen, zeichnete ich auf dem Diagramm Fig. 15 die diesen Krystallen zukommende Sphärentheilung in Oktanten. Durch Ersetzung der Vorstellung dieser Krystalle als höchst extravagante durch solche als fast kubische haben wir in dem Werthe der Aufstellung nicht nur nichts verloren, sondern anscheinlich gewonnen.



In den folgenden vier Beispielen monokliner hexagonalöider, fast pseudo-hexagonaler Krystalle vom kubischen Typus haben wir eine regelmässige Reihe von stark negativen zu stark positiven. Uebrigens wird weiter die Reihe in beiden Richtungen fortgesetzt bis zu höchst negativen und höchst positiven Krystallen.

Das erste Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. Groth untersuchten Krystalle der Triphenylessigsäure<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,8346 : 1 : 0,9250; \quad \beta = 42^{\circ}34\frac{1}{2}'.$$

Man sieht, dass der Grad der Anorthosität ungemein hoch ist; trotzdem bemerkt aber der Verf., dass die Krystalle rhomboëderähnlich aussehen.

Die beobachteten Formen sind:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A<math>\alpha</math></i>
004, 010; 110; 11 $\bar{1}$ ; $\bar{2}$ 03			
1	1	2	2
1	1	2	3
1	1	1	0,66
			0,08
			3,74

Man bemerke wieder das Auftreten der seltenen Form ( $\bar{2}$ 03).

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + p_2 : -p_1 - p_2 : 2p_1 + 2p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 16.	<i>H</i>		<i>D</i>	<i>O</i>	
	004(004), 0 $\bar{1}$ 0(11 $\bar{1}$ ); 0 $\bar{1}$ 1(110), 1 $\bar{1}$ 0(010); 111(203)				
	1	2	2	1	1
	1	1	2	2	3
	1	2	1	0,50	0,33
					4,83

1) Diese Zeitschr. 5. 480.

Der Werth der Aufstellung hat also bedeutend zugenommen, und der Grad der Anorthosität (Fig. 46) ist von ungemein bedeutender Grösse bis fast zu Null herabgesunken.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Bodewig untersuchten Krystalle von Tropinplatinchlorid<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,55317 : 1 : 0,9794; \beta = 87^{\circ}32'.$$

Die beobachteten Formen:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	$\mathfrak{A}$	<i>CB</i>
001, 010; 101, 110; 102; 132; 134				
1 1 1 2 1 2 2 10				
1 1 2 2 5 14 26				
1 1 0,50 1 0,20 0,14 0,08 3,92				

Trotz armer Combination treten hier aber seltene Formen auf, was aber bei Richtigstellung des Krystalles nicht mehr der Fall ist.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

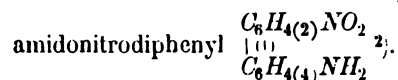
$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + p_2 + p_3 : -p_1 - p_2 + p_3 : 2p_1 + p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 17.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>
	001(101), 100(132); 110(102), 101(134), 011(110), 110(010); 111(001)		
	1 2 1 2 2 1 1 10		
	1 1 2 2 2 2 3		
	1 2 0,50 1 1 0,50 0,33 6,33		

Mit der sehr bedeutenden Zunahme des Werthes der Aufstellung ist zugleich ein solcher Grad der Annäherung an die hexagonalen Krystalle verbunden, dass die Krystalle als pseudohexagonale zu bezeichnen wären (Fig. 47).

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Fock untersuchten Krystalle von Iso-



Die angegebenen Constanten sind:

$$1,4198 : 1 : 1,4590; \beta = 88^{\circ}35'.$$

Die beobachteten Formen sind:

Fig. 46.

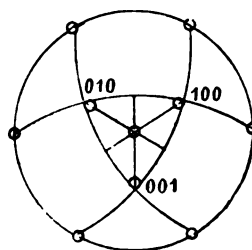
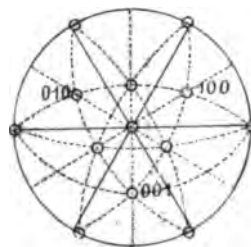


Fig. 47.



1) Diese Zeitschr. 5, 568.

2) Diese Zeitschr. 7, 37.

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>CB</i>
100; 101, 110; 102; 134			
1	1 2	1	2 7
1	2 2	5	26
1	0,50 1	0,20 0,08	2,78

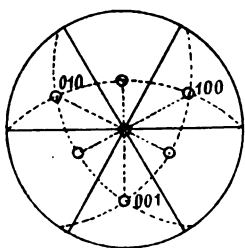
Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen

$$q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 + 2p_2 + p_3 : 2p_1 - 2p_2 + p_3 : 3p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

Nr. 18.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>
	001(102), 100(110);	110(100), 101(134);	111(101)
	1 2	1 2	1 7
	1 1	2 2	3
	1 2	0,50 1	0,33 4,83

Fig. 48.



Aus dem Diagramm Fig. 48 ersieht man, dass dieser pseudohexagonale Krystall sehr stark positiv ist; doch besitzt derselbe noch kein tafeliges Aussehen, was in dem folgenden Beispiele noch stärker positiver Krystalle schon der Fall ist.

Dieses Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. Hiortdahl und Topsøe untersuchten Krystalle von Dimethylamingoldchlorid  $(CH_3)_2NH.HAuCl_3$  <sup>1)</sup>.

Die von Hrn. Hiortdahl angegebenen Constanten sind:

$$2,2216 : 1 : 3,2425; \beta = 82^\circ 41'$$

und die von Hrn. Topsøe:

$$2,1915 : 1 : 3,1908; \beta = 81^\circ 56'.$$

Insgesamt sind folgende Formen angeführt:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>Aa</i>	<i>Aγ</i>
001; 101, 101̄; 111̄, 111; 012; 301̄, 103̄; 113					
1 1 1	2 2	2	1 1	2 13	
1 2 2	3 3	5	10 10	11	
1	0,50 0,50	0,66 0,66	0,40	0,10 0,10	0,18 4,31

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + 2p_2 + p_3 : -p_1 - 2p_2 + p_3 : p_1 + p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 6, 465 und aus Oversigt o. d. k. D. Vidensk. Selsk. Föhr. 1882; Ref. in di ser Zeitschr 8, 210.

Nr. 19.	<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>		<i>A</i>	<i>B</i>	
	004, 010; 110, 104; 111, 111; 204; 221, 221 (fehlt in der Fig. 19)		(101)(111) (101)(113) (001)(111) (012) (301)(103)						
	1	2	1	2	1	2	2	1	1
	1	1	2	2	3	3	5	9	9
	1	2	0,50	1	0,33	0,66	0,40	0,11	0,11
								6,11	

Die Combination ist durch das Diagramm Fig. 19 veranschaulicht.

Betrachten wir auch einen hierzugehörenden Krystall, welcher eine der grössten Abweichungen vom hexagonalen Krystalle aufweist. Dies ist der von Herrn Haushofer untersuchte Krystall von saurem unterphosphorsaurem Calcium  $H_2CaP_2O_6$ , 6 aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,1342 : 1 : 2,5426; \beta = 85^\circ 29'$$

und die beobachteten Formen:

<i>H</i>	<i>O</i>		<i>A</i>	<i>A<sub>γ</sub></i>
004; 111, 111; 102; 113				
1	2	2	1	2
1	3	3	5	11
1	0,66	0,66	0,20	0,18
				2,70

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 : p_1 - p_2 : p_1 + p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

Nr. 20.	<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>
	004(001), 100(111); 101(111), 104(113); 111(102)				
	1	2	2	2	1
	1	1	2	2	3
	1	2	1	1	0,33
					5,33

Die Combination ist in dem Diagramm Fig. 20 veranschaulicht und bezeugt sehr grosse Abweichung von den hexagonalen Krystallen unter Beibehaltung ansehnlicher Aehnlichkeit. Obgleich der Werth der Aufstellung sich fast verdoppelt hat, ist doch derselbe durch eine Eigenthümlichkeit gekennzeichnet, dass die Aufstellung nicht als sichere angesehen werden darf (die beiden letzten Beispiele werden weiter umständlicher besprochen).

Fig. 19.

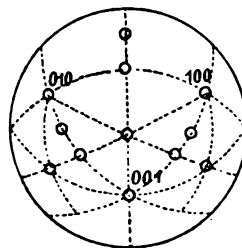
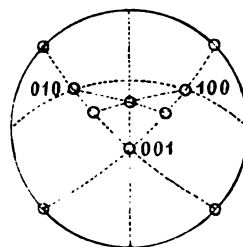


Fig. 20.



1) Diese Zeitschr. 9, 524.

In der Reihe der vorangehenden Beispiele sieht man besonders oft unter den Indices die Zahl 3 auftreten; jedes Mal verschwindet die Zahl bei der Annahme der richtigen Aufstellung.

Ueberhaupt hat mich mein Material gelehrt, dass schon die Zahl 3 als Index in den nicht reich entwickelten Complexen ungemein selten auftritt, so dass jedes Mal bei ihrem Auftreten die Aufstellung unter Zweifel zu stellen ist. Besonders oft ist dies für hypohexagonale Krystalle der Fall, welche unrichtig als kubische gedeutet werden. Unter dem mir zu Gebote stehendem Material wähle ich beispielsweise einige Fälle aus.

Unter den monoklinen Krystallen bieten sich die von Hrn. Tenne untersuchten Krystalle zweier Modificationen von Aethylbenzhydroxamsäure<sup>1)</sup> dar. Für die  $\alpha$ -Modification wurden folgende Constanten bestimmt:

$$1,4902 : 1 : 1,5302; \quad \beta = 85^\circ 16'.$$

Die beobachteten Formen sind:

H			D			C	$\mathcal{Q}$
001, 100; $\bar{1}01$ , 101, 011;			121; $\bar{1}23$				
1	1	1	1	2	2	2	10
1	1	2	2	2	6	14	
1	1	0,50	0,50	1	0,33	0,44	4,47

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_1 - p_3 : p_1 + p_2 + p_3 : 2p_2 : -p_1 + p_2 - p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H			D			A
$\bar{1}000$ , 010 $\bar{1}$ , 0110;			$\bar{1}10\bar{1}$ , 110 $\bar{1}$ , $\bar{1}110$ ;			$\bar{1}220$
( $\bar{1}01$ )	(101)	(121)	(001)	(100)	( $\bar{1}23$ )	(011)
1	1	2	1	1	2	2
1	1	1	1	1	1	4
1	1	2	0,50	0,50	1	0,40
						6,40

Man sieht, dass die Form  $\mathcal{Q}(\bar{1}23)$  verschwunden ist (Fig. 21).

Für die  $\beta$ -Modification wurden die Constanten gefunden:

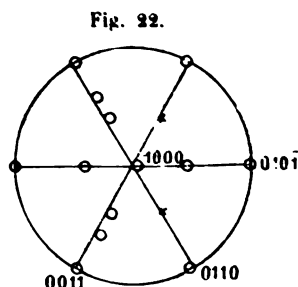
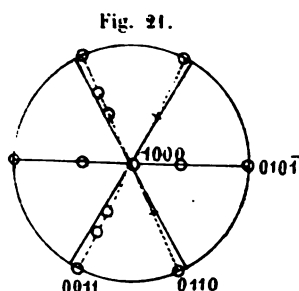
$$1,2367 : 1 : 1,3965; \quad \beta = 85^\circ 39\frac{1}{2}'$$

und die beobachteten Formen sind genau dieselben. Auch erwies sich, dass dieselben Transformationsgleichungen gültig sind; auch das Diagramm (Fig. 22) unterscheidet sich ganz unwesentlich, indem in der  $\beta$ -Modification die Winkel etwas nähere Verwandtschaft zu hexagonalen Krystallen zeigen, als dies für die  $\alpha$ -Modification der Fall ist; zugleich hat aber der Grad der Anorthosität etwas zugenommen.

<sup>1)</sup> Aus Inaugural-Dissertation »Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen«, Göttingen 1878; Ref. in dieser Zeitschr. 4, 333 u. 334.



Dieses Verhältniss ist mir wenig verständlich. Wäre in einer der Modificationen der Grad der Anorthosität zu Null herabgesunken, so hätten wir etwa Scacchi's Polysymmetrie gehabt. Hier liegt der Fall vor, als ob zwei verschiedene, aber isomorphe Substanzen vorlägen.



Als zweites Beispiel nehme ich die von Hrn. Fock untersuchten Krystalle von Aethylphenylsulfon<sup>1)</sup>.

Die von Denselben bestimmten Constanten sind:

$$2,6666 : 1 : 1,4540; \beta = 86^{\circ}57'$$

und die beobachteten Formen:

$\Pi$	$D$	$O$	$A$	$\mathfrak{A}$	$A\gamma$
010, 100;	101;	111, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ;	210;	321;	311
1 1	1	2 2	2	2	2 13
1 1	2	3 3	5	14	11
1 1	0,50	0,66 0,66	0,40	0,14	0,18 4,54

Die gefundenen Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_2 : 2p_3 : -p_1 + p_3 : -p_1 - p_3.$$

Auf Grund derselben ist die Tabelle zusammengefasst:

Nr. 23.	$H$	$D$	$O$	$A$
	1000, 00 $\bar{1}\bar{1}$ , 010 $\bar{1}$ ;	1101, 1110, 10 $\bar{1}\bar{1}$ ;	11 $\bar{1}\bar{2}$ ;	21 $\bar{1}\bar{2}$
	(010) (100) (101)	(111) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) (210)	(311)	(321)
	1 1 1	2 2 2	2	2 13
	1 1 1	1 1 1	3	6
	1 1 1	1 1 1	0,50	0,33 6,83

Das Diagramm Fig. 23 (S. 348) weist darauf hin, dass diese Krystalle als pseudohexagonale zu betrachten sind.

Folgendes Beispiel entnehme ich den schönen krystallographisch-chemischen Untersuchungen des Herrn Hiortdahl<sup>2)</sup> und zwar ziehe ich die Krystalle von Aethylanilinzinbromid in Betracht.

1) Diese Zeitschr. 7, 46.

2) Ebenda 6, 475.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,5527 : 1 : 3,4201; \beta = 85^\circ 10'$$

und die beobachteten Formen:

<i>H</i>	<i>O</i>	<i>Aa</i>	<i>Ab</i>
001, 100; 111; 103, 103; 133			
1 1	2	1 1	2 8
1 1	3	10 10	19
1 1	0,66	0,10 0,10	0,10 2,96

Fig. 23.

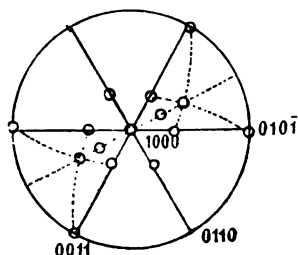
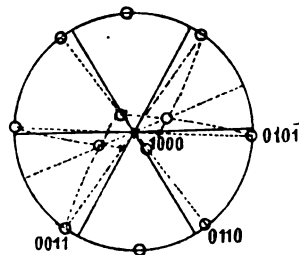


Fig. 24.



Die als nöthig erwiesenen Transformationsgleichungen sind:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_2 : 3p_1 + p_3 : 2p_3 : -3p_1 + p_3.$$

Auf Grund derselben ist die Tabelle zusammengefasst:

Nr. 24.	<i>H</i>			<i>D</i>		<i>O</i>
	0101(100), 0011(103), 0110(103); 1110(133), 0121(001); 1112(111)					
1	1	1	2	1	2	8
1	1	1	1	3	3	
1	1	1	1	0,33	0,50	4,83

Wie man aus dem Diagramm Fig. 24 sieht, stehen die Krystalle den hexagonalen ziemlich nahe und sind sehr stark negativ. Demgemäss sind sie immer nach der Orthodiagonale (jetzt Hauptaxe 1000) verlängert. Die Formen erweisen sich als sämmtlich der I. Periode angehörig.

Nun kehre ich wieder zu den so zahlreichen Untersuchungen Herrn Fock's zurück und richte die Aufmerksamkeit auf die Krystalle von Cinnamylcocain<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,8616 : 1 : 0,8479; \beta = 84^\circ 20'.$$

Die beobachteten Formen sind:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>Aa</i>	<i>Ab</i>
100, 004; 104; 304, 103; 133, 331			
1 1	1	1 1	2 2 9
1 1	2	10 10	17 17
1 1	0,50	0,10 0,10	0,12 0,12 2,94

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 17, 370.

Die hierzu kommenden Transformationsgleichungen erwiesen sich sehr complicirt, und zwar

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 8p_2 : 3p_1 + 9p_3 : -6p_1 + 6p_3 : -9p_1 - 3p_3.$$

Auf Grund derselben ist folgende Tabelle zusammengestellt:

Nr. 23.	H			D		A		
	040 $\bar{1}$ , 0410, 0044;	1110, $\bar{1}$ 011;	04 $\bar{2}$ $\bar{3}$ , 032 $\bar{1}$					
	(101) ( $\bar{1}$ 03) ( $\bar{3}$ 04)	( $\bar{1}$ 33) ( $\bar{3}$ $\bar{3}$ 1)	(100) (004)					
	1	1	1	2	2	1	1	9
	1	1	1	1	1	7	7	
	1	1	1	1	1	0,44	0,44	5,28

Zugleich, wie man aus dem Diagramm Fig. 25 ersieht, erweisen sich die Krystalle als pseudohexagonal.

Die hierzu gehörenden triklinen Krystalle bieten noch grösseres Interesse dar.

Entnehmen wir wieder die Beispiele aus den Untersuchungen Hrn. Wyrouboff's über die Oxalate von sehr complicirter Zusammensetzung, und zwar betrachten wir die Krystalle von  $Fe_2(C_2O_4)_6Li_6$  zweierlei Art; die einen mit 9 aq und die anderen mit 15 aq<sup>1)</sup>.

Für das erste Salz sind die Constanten angegeben:

$$1,1975 : 1 : 1,4460; \alpha = 100^\circ 20', \beta = 113^\circ 48', \gamma = 82^\circ 17'$$

und für das zweite:

$$0,4572 : 1 : 0,1998; \alpha = 84^\circ 30', \beta = 95^\circ 50', \gamma = 94^\circ 4'.$$

Der Vergleich dieser Constanten, von welchen besonders die zweiten extravagant erscheinen, hält jede Idee von der Verwandtschaft der betreffenden Complexe fern; in der That erweisen dieselben sich jedoch ziemlich angenähert.

Für das erste Salz sind die Formen angegeben:

H	D	O	Aa	Ab	Aa
004, 040;	110;	11 $\bar{1}$ ;	3 $\bar{1}$ 0, 340;	34 $\bar{3}$ ;	3 $\bar{1}$ 6 <sup>2)</sup>
1	1	2	3	10	10
1	1	0,50	0,33	0,10	0,10
				0,05	0,02
					3,10

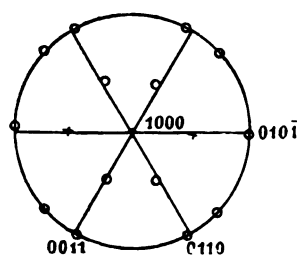
Die zur Transformation dienenden Gleichungen sind:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + 3p_2 : 2p_1 + 2p_3 : 2p_1 : -2p_3.$$

1) Aus Bull. de la soc. franç. de min. 1900, 23, 65 ff.; Ref. in dieser Zeitschr. 35, 652.

2) In dem Original steht 3 $\bar{1}$ 2; die angegebenen Winkel weisen aber auf die angeführte Form hin.

Fig. 23.



Auf Grund derselben ist folgende Tabelle zusammengefasst:

Nr. 26.	<i>H</i>				<i>D</i>			<i>O</i>	
	1000, 010 $\bar{1}$ , 0110, 0011; $\bar{1}110^1$ , 1110, 1011; $\bar{1}\bar{1}12$								
	(010) (001) (310) (31 $\bar{3}$ ) (3 $\bar{1}$ 0) (110) (11 $\bar{1}$ ) (3 $\bar{1}\bar{6}$ )								
	$\frac{3}{4}$ 1 1 1 1 1 1 1 3								8
	1 1 1 1 0,50 0,50 0,50 0,25								5,75

Der Werth der Aufstellung hat sich also mehr als verdoppelt.

Für das zweite Salz sind die Formen angegeben:

<i>H</i>	<i>D</i>		<i>O</i>		<i>Ab</i>	<i>A<math>\gamma</math></i>		
010; 110, 1 $\bar{1}$ 0; 1 $\bar{1}$ 1, 1 $\bar{1}\bar{1}$ ; 3 $\bar{3}$ 1; 13 $\bar{1}$ , 131								
1 2 2 3 3 19 11 11 8								
1 0,50 0,50 0,33 0,33 0,05 0,09 0,09 2,89								

Fig. 26.

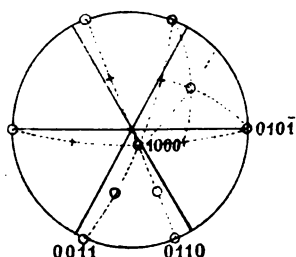
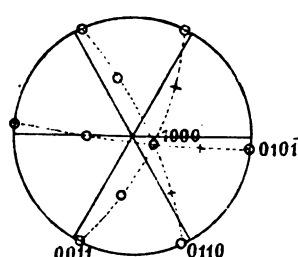


Fig. 27.



Die gefundenen Transformationsgleichungen sind:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 - p_2 : 2p_1 + 2p_3 : 4p_3 : -2p_1 + 2p_3.$$

Auf Grund derselben ist folgende Tabelle zusammengefasst:

Nr. 27.	<i>H</i>				<i>D</i>				
	1000, 010 $\bar{1}$ , 0110, 00 $\bar{1}\bar{1}$ ; $\bar{1}10\bar{1}$ , $\bar{1}0\bar{1}\bar{1}$ , $\bar{1}110$ , 021 $\bar{1}$								
	(010) (1 $\bar{1}$ 0) (1 $\bar{1}$ 1) (1 $\bar{1}\bar{1}$ ) (110) (13 $\bar{1}$ ) (131) (3 $\bar{3}$ 1)								
	$\frac{3}{4}$ 1 1 1 1 1 1 1 3 8								
	1 1 1 1 5,50 0,50 0,50 0,33								5,83

Der Werth der Aufstellung hat sich also verdoppelt. Zugleich ist das Resultat erzielt, dass die Complexe beider Salze einander ziemlich nahe stehen, obgleich durch verschiedene Combinationen vertreten.

Also unter den so wenigen, bisher betrachteten, dabei fast zufällig herausgenommenen Fällen treffen wir schon ein zweites Mal den Hinweis darauf, dass sogar bei sehr verschiedenem Gehalte an Krystallisationswasser, aber bei grosser Complication des Grundkernes der chemischen Molekel, ziemlich nahe Formen zu Tage treten.

Bezeichnend ist auch, dass für das erste Salz die vollkommene Spaltbarkeit nach (310) vermerkt ist, welche jetzt ( $\bar{1}110$ ) heissen muss.

1) Fehlt in der Fig. 26.

Ausgezeichnet reinen Ausdruck des hypohexagonalen Typus weisen noch folgende zwei Beispiele auf.

Das erste bezieht sich auf die von Hrn. Bartalini untersuchten Krystalle von Ammoniumalloxanbisulfit<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,52755 : 1 : 0,71169; \quad \alpha = 71^{\circ}01', \quad \beta = 99^{\circ}47\frac{1}{2}', \quad \gamma = 80^{\circ}28\frac{1}{2}'.$$

Die angegebene Formencombination ist:

<i>H</i>		<i>D</i>			<i>C</i>	<i>Q</i>		<i>Aa</i>	
001, 010;	110, 110, 011;	110, 011;	112;	132, 132;	130				
1	1	2	2	2	6	14	14	10	9
1	1	0.50	0.50	0.50	0.17	0.07	0.07	0.40	3.94

Die zugehörigen Transformationsgleichungen sind:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 - p_2 : -3p_1 + p_2 : 2p_3 : 3p_1 - p_2 + 2p_3.$$

Auf Grund derselben ist folgende Tabelle zusammengefasst:

Nr. 28.

<i>H</i>				<i>D</i>				<i>O</i>	
1000, 0011, 0101, 0110; 1101, 1101, 1011, 1011; 1121				(130) (001) (110) (112) (010) (110) (132) (132) (011)					
1	1	1	1	1	1	1	1	3	9
1	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,25	6,25

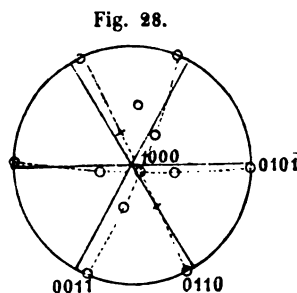
Die betreffende Combination ist auf dem Diagramm Fig. 28 reproducirt.

Das zweite Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. La Valle untersuchten Krystalle von  $\alpha$ -Mononitropyrilmethylketon<sup>2)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,729863 : 1 : 0,598890; \quad \alpha = 119^{\circ}23'30'', \\ \beta = 131^{\circ}12'38'', \quad \gamma = 85^{\circ}44'26''$$

und die angegebenen Formen:



<i>H</i>			<i>D</i>				<i>C</i>	<i>Q</i>	
010, 100, 001;	110, 110, 101, 011;		112;	132					
1	1	1	2	2	2	2	6	14	9
1	1	1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.17	0.07	5.24

Die zugehörigen Transformationsgleichungen sind:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_3 : 2p_1 + p_3 : p_1 + p_2 + p_3 : -p_1 + p_2.$$

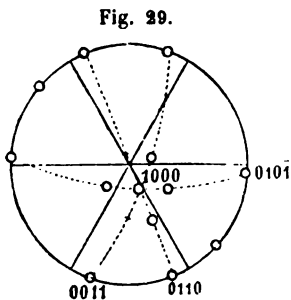
Auf Grund derselben ist die Tabelle zusammengefasst:

1) Aus Gazz. chim. Italiana 1888, 18, 338; Ref. diese Zeitschr. 18, 75.

2) Aus Gazz. chim. Italiana 1885, 15, 349; Ref. diese Zeitschr. 12, 493.

Nr. 29.				<i>H</i>				<i>D</i>			
				1000, 0011, 0101, 0110;	1110, 1101, 1101, 1011, 0211						
				(112) (010) (110) (110)	(001) (101) (011) (132) (100)						
				$\frac{3}{4}$ 1 1 1	1 1 1 1						
				1 1 1 1	0,50 0,50 0,50 0,50						

Dieses Beispiel gilt als der extreme mir vorgekommene Fall in Bezug auf den Grad der Anorthosität. Die Abweichung der Normale zu (1000) von der Verticalaxe [1000] beträgt fast 26°. Ein zweites Mal habe ich eine so ganz ausnehmend grosse Anorthosität nicht gefunden (Fig. 29).



Zugleich ersieht man direct, dass diese Krystalle sehr stark negativ sind. Dementsprechend, wie vorausszusehen war, treten sie in einer in der Richtung der verticalen Axe gestreckten Form, also prismatisch, auf. Da aber in Bezug auf die Axe [0011] sie zugleich stark positiv sind, so ist leicht begreiflich, warum sie auch in nach (0011) tafelförmiger Form auftreten.

Aus der vorhergehenden Darstellung ersieht man, dass bei der Richtigstellung des Complexes nicht allein der Werth der Aufstellung zunimmt (dadurch wird die Formenentwicklung rechnerisch berücksichtigt), sondern auch der Grad der Anorthosität abnimmt, und auch zugleich sich die Annäherung an die hexagonalen resp. tetragonalen Krystalle kundgibt.

Natürlich sind die wenigen angegebenen Beispiele durchaus ungenügend, um den endgültigen und rücksichtslosen Beweis für die von mir aufgestellten Gesetze zu liefern. Aber wenn die Beispiele das ganze Feld des Krystallreiches umfassen, was das Resultat meiner allgemeinen Revision dieses Feldes ausmacht, so muss natürlich die Ueberzeugung Platz gewinnen, dass auch diese beiden Factoren keine geringere Wichtigkeit besitzen, als der Werth der Aufstellung. Um sich also von dem Sicherheitsgrade der gegebenen Aufstellung zu vergewissern, muss man auch diese beiden Factoren rechnerisch in den allgemeinen Zahlenausdruck herbeiziehen.

Nun erweist sich die Ausführung dieser Forderung ganz einfach.

Unter dem Grade der Anorthosität verstehe ich den Winkel zwischen der besonderen Axe und der Normale zu der besonderen Fläche, welche durch dieselben Indices ausgedrückt wird. Ist dieser Winkel gleich Null, so haben wir den ideellen Fall vor uns, in welchem der Werth der Aufstellung rein auftritt. In diesem Falle muss also der betreffende Factor gleich Eins sein.

Daraus folgt, dass der Grad der Anorthosität durch  $\cos(d - \beta)$  ausgedrückt werden kann, wo  $\beta$  die Schiefe zweier Axen und  $d$  der rechte Winkel ist. Z. B. für monokline tetragonaloiden Krystalle vom kubischen Typus wird der Sinn dieses Winkels gerade derselbe, wie es allgemein angenommen wird, also der Winkel zwischen  $[001]$  und  $(100)$ , und der Winkel  $d - \beta$  wird der supplementäre.

Für hexagonaloiden Krystalle vom kubischen Typus ist aber der entsprechende Winkel der Winkel zwischen  $[111]$  und  $(111)$ .

Endlich für hexagonaloiden Krystalle vom hypohexagonalen Typus ist der analoge Winkel der Winkel zwischen  $[1000]$  und  $(1000)$ .

Der andere Factor, welcher noch zu berücksichtigen ist, ist der Grad der Annäherung an die echten tetragonalen resp. hexagonalen Krystalle. Dieser Factor, wie sogleich ersichtlich wird, zerfällt in zwei andere Subfactoren: a) die Schiefe der Axen der Hauptzone und b) den Hauptprismenwinkel.

Betrachten wir die beiden Subfactoren etwas näher, und beginnen dabei mit den Krystallen des kubischen Typus.

In der Hauptzone der tetragonaloiden Krystalle vom kubischen Typus besitzen wir u. a. folgende Flächen: a)  $(010)$ , b)  $(110)$ , c)  $(100)$  und d)  $(1\bar{1}0)$ .

Wenn das hier zu Grunde liegende Gesetz das richtige ist, so ist der Winkel  $(010) : (100)$ , wenn er nicht genau ein rechter ist, doch dem rechten angenähert. Ist die Differenz gleich Null, so haben wir den ideellen Grenzfall vor uns, und der betreffende Factor geht ausser Betracht, wird also gleich Eins. Da gerade dieser Winkel der wichtigste ist für die Charakteristik des Complexes, so bezeichne ich denselben durch  $\alpha$ . Der gesuchte Factor ist also  $\cos(d - \alpha)$ , wo  $d$  wieder den rechten Winkel resp.  $90^\circ$  bedeutet.

Für hexagonaloiden Krystalle vom kubischen Typus ist die Hauptzone  $[111]$ . In derselben treffen wir die Flächen: a)  $(1\bar{1}0)$ , b)  $(1\bar{2}1)$ , c)  $(0\bar{1}1)$ , d)  $(\bar{1}\bar{1}2)$ , e)  $(\bar{1}01)$ , f)  $(\bar{2}11)$ . In den echten hexagonalen Krystallen sind sämtliche Winkel  $ad$ ,  $be$ ,  $cf$  genau rechte. Ueberhaupt weichen aber die constatirten Winkel von dieser ideellen Grösse ab, und dabei differirt natürlich jeder dieser drei Winkel in dieser Beziehung. Nun erlaube ich mir stets solche Einstellung<sup>1)</sup> der Krystalle vorauszusetzen, bei welcher gerade diejenigen Flächen die Indices  $(1\bar{1}0)$  und  $(\bar{1}\bar{1}2)$  erhalten werden, für welche die Abweichung von dem rechten Winkel die geringste ist.

<sup>1)</sup> Mir scheint, dass schon Herr Goldschmidt den Unterschied zwischen Aufstellung und Einstellung der Krystalle hervorgehoben hat. Leider kann ich nicht auffinden, wo es geschehen ist. Sind bei einem Autor die Formen  $\{100\}$  und  $\{111\}$  durch dasselbe Symbol repräsentirt, so kann man sagen, dass die Aufstellung dieselbe ist. Wenn aber unter einzelnen Flächen die Indices zu vertauschen sind, so ist doch die Einstellung eine andere. Durch die Aufstellung werden die geometrischen Constanten im Allgemeinen bedingt; durch die unpassende Einstellung kann man aber den Ausdruck des hier zu Grunde liegenden Gesetzes verdunkeln.

Bezeichnen wir jetzt diesen Winkel durch  $\alpha$ , so erhalten wir den Factor von derselben Form, wie im vorigen Falle, also  $\cos (d - \alpha)$ .

Endlich für hexagonalöide Krystalle vom hypohehexagonalen Typus besitzen wir in der Hauptzone die Flächen: a)  $(010\bar{1})$ , b)  $(021\bar{1})$ , c)  $(0110)$ , d)  $(0121)$ , e)  $(0011)$ , f)  $(0\bar{1}12)$ , und nun ist für die Flächenpaare  $ad$ ,  $be$  und  $cf$  dasselbe anzunehmen wie im vorigen Falle. Der Winkel  $ad$  soll also einem rechten am nächsten stehen, und die Differenz durch  $\alpha$  bezeichnet werden. Dann nimmt wieder der betreffende Factor die Form  $\cos (d - \alpha)$  an.

Was endlich den dritten Factor, nämlich den Prismenwinkel, anbetrifft, so ist klar, dass für die tetragonalöiden Krystalle  $bd$  der Grösse  $90^\circ$  angenähert sein muss, für die hexagonalöiden Krystalle vom kubischen, ebenso wie vom hypohehexagonalen Typus muss  $ce$  dem Werthe  $60^\circ$  nahe stehen. Bezeichnen wir die respectiven Winkel durch  $\gamma$ , so erweist sich der gefundene Factor in der Form  $\cos (90^\circ - \gamma)$  resp.  $\cos (60^\circ - \gamma)$ .

Wir können den analytischen Ausdruck dieser Factoren noch vereinfachen. Es versteht sich von selbst, dass die Factoren den positiven Werth erhalten müssen. Nun ist  $\cos (d - \beta)$  gleich  $\sin \beta$ , und positiv, wenn  $\beta$  geringer als ein Rechter ist. Daraus ist zu schliessen, dass die Einstellung stets so ausgewählt werden muss, dass der Winkel zwischen  $[001]$  und  $(001)$  in tetragonalöiden Krystallen vom kubischen Typus, der Winkel  $[111]$  und  $(111)$  in hexagonalöiden Krystallen desselben Typus, und der Winkel  $[1000]$  und  $(1000)$  in hexagonalöiden Krystallen des hypohehexagonalen Typus stets geringer als ein rechter wird. Dann nimmt der genannte Factor die Form  $\sin \beta$  an.

Das Analoge gilt auch für den Factor  $\cos (d - \alpha)$ , welcher durch  $\sin \alpha$  ersetzt werden kann, wenn man die Einstellung so auswählt, dass der Winkel  $\alpha$ , d. h. zwischen  $(010)$  und  $(100)$ , in den tetragonalöiden Krystallen vom kubischen Typus, zwischen  $(1\bar{1}0)$  und  $(1\bar{1}2)$  in hexagonalöiden Krystallen desselben Typus und zwischen  $(010\bar{1})$  und  $(0121)$  in den hexagonalöiden Krystallen vom hypohehexagonalen Typus stets geringer ist, als ein rechter.

Unter diesen Bedingungen erhält der Ausdruck des Sicherheitsgrades der Aufstellung die Form

$$A = R \sin \alpha \sin \beta \cos (90^\circ - \gamma) \quad (1)$$

für die tetragonalöiden, resp.

$$A = R \sin \alpha \sin \beta \cos (60^\circ - \gamma) \quad (2)$$

für die hexagonalöiden Krystalle, wo  $R$  den Werth der Aufstellung bedeutet.

Anstatt an den oben angeführten Beispielen, in welchen die Differenz zwischen dem Werthe der früheren und neuen Aufstellung ohnedem zu gross ist und durch die Einführung der neuen Factoren noch zunehmen wird,



wollen wir diese an den klassischen Beispielen prüfen, welche schon mehrfach in meinen früheren Arbeiten als Muster gedient hatten, da dieselben die Krystalle betreffen, deren Ausdruck zu vereinfachen das Bestreben sehr vieler Mineralogen gewesen war. Das sind die Krystalle des Stephanit, Epidot, Amphibol und der Feldspäthe.

Natürlich sind jedes Mal nur solche Formen zu berücksichtigen, deren Parameter die Grösse von 100 nicht übertrifft; auch ist ganz unnöthig, die betreffenden Winkel sehr genau anzugeben, da es ganz genügend ist, dieselben in ganzen Zahlen von Graden auszudrücken.

Die Formen des Stephanit in der bisher üblichen Aufstellung sind:

<i>H</i>			<i>D</i>			<i>O</i>			<i>A</i>			<i>B</i>																																
100, 010, 004; 110, 011, 104; 111; 120, 012, 102, 021, 201, 210; 122, 221;																																												
1	1	1	2	2	2	4	2	2	2	2	2	2	4	4																														
1	1	1	2	2	2	3	5	5	5	5	5	5	9	9																														
1	1	1	1	1	1	1,33	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,44	0,44																														
<i>C</i>			<i>U</i>			<i>Aa</i>			<i>Aα</i>																																			
112, 121, 211; 132, 312, 213; 130, 310, 013, 301; 023, 032, 203, 230																																												
4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2																														
6	6	6	14	14	14	10	10	10	10	13	13	13	13	13;																														
0,66			0,66			0,66			0,29			0,29			0,29			0,20			0,20			0,20			0,20			0,15			0,15			0,15			0,15					
<i>Ab</i>			<i>Aβ</i>			<i>Aγ</i>			<i>Ac</i>			<i>BA</i>			<i>BC</i>			<i>CA</i>																										
133, 313, 331; 332; 131, 113, 311; 223; 153, 135, 351; 352, 532; 142, 241																																												
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4												
19	19	19	22	11	11	11	17	35	35	35	38	38	38	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21												
0,21			0,21			0,21			0,18			0,36			0,36			0,36			0,24			0,11			0,11			0,11			0,11			0,11			0,20			0,20		
<i>CB</i>			<i>C<sup>2</sup></i>			<i>Ua</i>			<i>Uα</i>			<i>Uβ</i>			<i>Aa<sup>2</sup></i>			<i>Aaα</i>			<i>Aaβ</i>			<i>Aaγ</i>			<i>Aα<sup>2</sup></i>			<i>Aαβ</i>			<i>AβA</i>											
134; 243; 316; 461; 356; 041; 043; 443; 141, 114; 350; 535; 258;																																												
4	4	4	4	4	4	2	2	4	4	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4												
26	29	46	53	70	17	25	41	18	18	34	59	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93											
0,16			0,14			0,09			0,08			0,06			0,12			0,08			0,10			0,22			0,22			0,06			0,07			0,04								
<i>AγA</i>			<i>AγC</i>			<i>CAa</i>			<i>CAb</i>			<i>CAY</i>			<i>Aa<sup>3</sup></i>			<i>Aa<sup>2</sup>b</i>			<i>Aa<sup>2</sup>α</i>			<i>Aa<sup>2</sup>β</i>			<i>Aa<sup>2</sup>γ</i>			<i>AaγB</i>														
152, 512; 354; 371; 267; 372; 150; 155; 045; 554; 151, 115; 156;																																												
4	4	4	4	4	4	4	2	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4											
30	30	50	59	89	62	26	51	41	66	27	27	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62											
0,13			0,13			0,08			0,07			0,04			0,07			0,08			0,08			0,05			0,06			0,15			0,15			0,07								
<i>Aa<sup>4</sup></i>			<i>Aa<sup>3</sup>α</i>			<i>Aa<sup>3</sup>γ</i>			<i>Aa<sup>2</sup>γA</i>			<i>AaγAa</i>			<i>Aa<sup>5</sup></i>			<i>Aa<sup>3</sup>γA</i>			<i>Aa<sup>6</sup></i>			<i>Aa<sup>4</sup>γA</i>																				
061; 065; 164; 172; 193; 071; 281; 081; 192																																												
2	2	4	4	4	4	2	4	2	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4											
37	61	38	54	91	50	69	65	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86											
0,06			0,03			0,11			0,08			0,04			0,04			0,06			0,03			0,05			21,04																	

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen<sup>1)</sup>

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : p_1 + p_2 : 2p_1 : p_1 - p_2$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

H				D				O		A						
1000, 010 $\bar{1}$ , 0110; (001) (010) (110)	110 $\bar{1}$ , 1110, 0121, 021 $\bar{1}$ ; (011) (112) (100) (130)	1121, 121 $\bar{1}$ ; (101) (132)	210 $\bar{1}$ , 2110, 120 $\bar{2}$ , (012) (114) (021)	1	1	2	2	4	2	4	2					
$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	3	3	3	3	4	4	4					
1	1	2	1	2	0,33	0,66	0,50	1	0,50	1	0,40					
A				B				C								
1220, 0231, 032 $\bar{1}$ , 031 $\bar{2}$ ; (111) (310) (120) (150)	232 $\bar{1}$ , 1242, 142 $\bar{2}$ ; (122) (201) (131)	2121, 221 $\bar{1}$ , 132 $\bar{1}$ , 1231, 131 $\bar{2}$ ; (102) (134) (121) (312) (152)	1	2	2	4	2	4	4	4	4					
4	2	2	2	4	2	4	2	4	4	4	4					
4	7	7	7	10	12	12	6	6	7	7	7					
0,80	0,28	0,28	0,28	0,40	0,15	0,30	0,33	0,66	0,50	0,50	0,50					
H				Aa				Aa								
3231, 331 $\bar{2}$ , 243 $\bar{1}$ , 152 $\bar{3}$ , 1352, 153 $\bar{2}$ ; (316) (156) (354) (141) (512) (372)	310 $\bar{1}$ , 1330, 0341, 043 $\bar{1}$ ; (013) (332) (210) (350)	320 $\bar{2}$ , 3220, 230 $\bar{3}$ ; (023) (113) (032)	1	1	1	1	2	4	2	2	2	4	2			
4	4	4	4	4	4	2	4	2	2	2	4	2				
13	13	16	19	19	19	7	9	13	13	10	10	12				
0,28	0,28	0,25	0,20	0,20	0,20	0,25	0,40	0,15	0,15	0,18	0,36	0,17				
Ab			Ac			A $\gamma$			B <sup>2</sup>		CA					
343 $\bar{1}$ , 3341, 1363; 3242, 342 $\bar{2}$ , 252 $\bar{3}$ ; (356) (213) (301) (203) (133) (142)	1341, 141 $\bar{3}$ , 143 $\bar{1}$ ; (211) (172) (352) (155)	562 $\bar{1}$ ; 162 $\bar{1}$ , 1462, 164 $\bar{2}$ ; (151) (311) (241)	1	1	2	2	4	4	4	4	4	4				
4	4	2	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4				
19	19	27	18	18	22	13	13	13	16	28	28	28				
0,20	0,20	0,07	0,11	0,21	0,18	0,29	0,29	0,29	0,08	0,14	0,14	0,14				
C <sup>2</sup>			H $\alpha$			Aa <sup>2</sup>			Aa $\alpha$		Aac					
364 $\bar{2}$ , 362 $\bar{1}$ , 3462; (243) (153) (313)	1.10.4.6, 1.10.6.4; (281) (371)	140 $\bar{1}$ , 1440, 054 $\bar{1}$ ; (041) (221) (230)	340 $\bar{1}$ , 3440; (043) (223)	373 $\bar{1}$ ; (3.11.6)	1	1	1	1	2	4	4	4				
4	4	4	4	4	2	4	2	2	4	4	4	4				
34	34	34	76	76	16	16	21	22	22	22	43	43				
0,11	0,11	0,11	0,05	0,05	0,12	0,23	0,10	0,08	0,17	0,09						
Aa $\gamma$			Aa $\alpha$		Aac		Aa $\gamma$		A $\gamma$ A		A $\gamma$ C		Aa <sup>3</sup>		Aa <sup>2</sup> $\alpha$	
151 $\bar{1}$ , 1451; (192) (532)	2550, 5220; (554) (115)	563 $\bar{3}$ , 383 $\bar{5}$ ; (3.9.10) (3.13.6)	542 $\bar{2}$ ; (135)	172 $\bar{5}$ ; (161)	3594; (916)	061 $\bar{5}$ ; (1.11.0)	540 $\bar{1}$ ; (045)	1	1	1	1	2	2			
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2			
21	21	28	28	45	55	30	39	67	31	34	34	34	34			
0,18	0,18	0,14	0,14	0,09	0,07	0,13	0,10	0,06	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06			

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 35, 429. In dieser Zusammenstellung sind auch manche Versehen corrigiert.



$A\gamma A$			$Aa^2$	$Aac$	$BAa$	$CA\gamma$	$Aa^3$			$Aa^2\gamma$	$Aa^4$
512, 521, 521;	305;	353;	914;	732;	105, 150, 015;	151;	016;				
2 2 2	1	2	2	2	1 2 2	2	2				
30 30 30	34	43	98	62	26 26 26	27	37				
0,07 0,07 0,07	0,03	0,05	0,02	0,03	0,04 0,08 0,08	0,07	0,05				
$Aa^3\gamma$			$Aaa^3$	$Aa^4\alpha$	$Aa^4\gamma$						
161, 611, 116;	029;	706;	771								
2 2 2	2	1	2								
38 38 38	85	85	51								
0,05 0,05 0,05	0,02	0,01	0,04	16,98							

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen<sup>1)</sup>:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : p_3 : -p_1 : -p_1 - p_3$$

fassen wir folgende Tabelle zusammen:

$H$				$D$				$O$			
1000, 0101, 0011, 0110;	1011, 1101, 1110, 0211, 0121;	1112, 1211, 1121;									
(010) (001) (100) (101)	(110) (011) (111) (102) (201)	(111) (112) (211)									
1 1 1 1	2 2 2 1 1	2 2 2									
3 1 1 1	1 1 1 3 3	3 3 3									
1 1 1 1	1 1 1 0,33 0,33	0,50 0,50 0,50									
$A$											
2110, 2011, 1220, 1022, 1202, 0123, 0213, 0321, 0231, 0132, 0312;											
(121) (120) (212) (210) (012) (201) (102) (203) (302) (301) (103)											
2 2 2 2 2 1 1 1 1 1 1											
4 4 4 4 4 7 7 7 7 7 7											
0,50 0,50 0,40 0,40 0,40 0,14 0,14 0,14 0,14 0,14 0,14											
$B$				$C$				$\mathfrak{A}$			
2213, 2312, 1242;	2121, 2112, 2211, 1213, 1312, 1123, 1132;	3123, 3321,									
(122) (123) (112) (221) (121) (122) (112) (113) (211) (311) (231) (233)											
2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2											
10 10 12 6 6 6 7 7 7 7 13 13											
0,20 0,20 0,15 0,33 0,33 0,33 0,25 0,25 0,25 0,25 0,14 0,14											
$\mathfrak{A}$				$Aa$							
2341, 1323, 1253;	3110, 1330, 1033, 1303, 0134, 0314, 0413, 0431, 0341, 0143;										
(123) (213) (312) (131) (313) (310) (013) (301) (103) (104) (304) (103) (101)											
2 2 2 2 2 2 1 1 1 1 1 1											
16 19 19 7 9 9 13 13 13 13 13 13											
0,12 0,10 0,10 0,25 0,20 0,20 0,20 0,08 0,08 0,08 0,08 0,08											

1) Ebenda S. 421. Entsprechend der jetzt herausgestellten Forderungen musste, unter Beibehaltung früherer Aufstellung, die Einstellung etwas abgeändert erscheinen.

$A\alpha$				$A\beta$	$Ac$	$A\gamma$				$BC$	$CA$
3220, 2033, 2303, 2330;	2363;	3422;	1311, 1413, 1143, 1344;	3275;	2154;	232; (320) (023) (323, (623) (234) (113) (114, (111) (113, (732) (521)	2	2	2	2	2
10°	12	12	12	30	18°	13°	13°	13°	13°	13°	24
0,18	0,17	0,17	0,17	0,07	0,11	0,14	0,14	0,14	0,14	0,04	0,08

$Aa^2$			$Aa\alpha$	$Aab$	$Aa^2$		$A\gamma A$	$A\gamma B$	$Aa^3$	
4410, 1441, 0511;	0437;	4415;	5330, 0538;	2156;	1495;	5011, 5110,	(141) (014 (105) (304) (144) (353) (305) (521) (914) (450 (151	2	2	2
13	16°	21	37	33	27°	49	34	61°	49°	49°
0,15	0,12	0,05	0,03	0,06	0,07	0,02	0,06	0,03	0,10	0,10

$Aa^3$			$Aa^4$			$Aa^3\gamma$		$Aa\alpha^3$	$Aa^5$
1505, 0516;	6110, 1606, 0671;	1167, 1617;	2909;	7110	(015) (105) (164) (016) (706) (611) (116) (029) (771)	2	4	2	2
25°	31	28	36°	43	43°	43°	84	37°	
0,08	0,03	0,07	0,06	0,02	0,05	0,05	0,02	0,05	19,44

Der Werth der Aufstellung hat somit von 17,0 bis 19,4 zugenommen.

Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass für die frühere Aufstellung:  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 65^\circ$  und  $\gamma = 110^\circ$  und für die neue:  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 51^\circ$ .

Also für die alte Aufstellung:

$$A = 17,0 \sin 90^\circ \sin 65^\circ \cos 20^\circ = 14,5$$

und für die neue Aufstellung:

$$A = 19,4 \sin 89^\circ \sin 90^\circ \cos 9^\circ = 19,2.$$

Die Formen des Amphibols in der bisher üblichen Aufstellung sind:

$H$			$D$			$O$			$A$			$B$		$C$
001, 010, 100;	110, 011, 101, 101;	111, 111;	021, 201, 201, 210;	221;	112, 121;	1	1	1	2	2	1	1	2	2
1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	5	5	5	5	9
1	1	1	2	2	2	2	3	3	5	5	5	5	9	6
1	1	1	1	1	0,50	0,50	0,66	0,66	0,40	0,20	0,20	0,40	0,22	0,33
$\mathfrak{A}$		$Aa$	$Aa$	$A\gamma$	$Aa^2$	$Aa\alpha$	$Aa^3$	$Aa^2\gamma$	$Aa^5$					
312, 132;	130, 310, 031;	203;	131, 131;	041;	430;	150;	151, 151;	170	2	2	2	2	2	52
14	14	10	10	10	13	11	11	17	25	26	26	26	50	
0,14	0,14	0,20	0,20	0,20	0,08	0,18	0,18	0,11	0,08	0,08	0,08	0,08	0,04	11,19

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen<sup>1)</sup>

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_3 : p_1 + p_2 : 2p_1 : p_1 - p_2$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

<i>H</i>				<i>D</i>				<i>O</i>			
1000, 010 $\bar{1}$ , 0110;	110 $\bar{1}$ , 1110, 10 $\bar{1}\bar{1}$ , 0121, 021 $\bar{1}$ ;	1121, 1 $\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ , 121 $\bar{1}$ , 11 $\bar{1}\bar{2}$ ;									
(001) (010) (110)	(021) (111) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) (100) (130)	(201) (201) (131) ( $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ )									
1 1 2	2 2 2 1 2	1 1 2 2									
$\frac{1}{2}$ 1 1	1 1 1 3 3	3 3 3 3									
1 1 2	1 1 1 0,33 0,66	0,25 0,25 0,50 0,50									
<i>A</i>				<i>B</i>				<i>C</i>			
210 $\bar{1}$ , 2110, 120 $\bar{2}$ , 10 $\bar{2}\bar{2}$ , 0231, 031 $\bar{2}$ ;	232 $\bar{1}$ , 2 $\bar{1}\bar{3}\bar{2}$ ;	2121, 2 $\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ , 221 $\bar{1}$ ,									
(011) (112) (041) ( $\bar{2}\bar{2}\bar{1}$ ) (310) (150)	(121) ( $\bar{3}\bar{1}\bar{2}$ )	(101) ( $\bar{1}\bar{0}\bar{1}$ ) (132)									
2 2 2 2 2 2	2 2	1 1 2									
4 4 4 4 7 7	10 10	6 6 6									
0,50 0,50 0,40 0,40 0,29 0,29	0,20 0,20	0,17 0,17 0,33									
<i>C</i>		<i>Aa</i>		<i>Aa</i>	<i>A\gamma</i>	<i>Aa</i> <sup>5</sup>					
131 $\bar{2}$ , 12 $\bar{1}\bar{3}$ ;	0341, 041 $\bar{3}$ ;	230 $\bar{3}$ ;	3121;	0781							
(151) ( $\bar{1}\bar{5}\bar{1}$ )	(210) (170)	(031) (203)	(430)								
2 2	2 2	2 1	2								
7 7	13 13	12 9	57								
0,25 0,25	0,15 0,15	0,16 0,10	0,04 14,04								

Der Werth der Aufstellung hat also von 11,2 bis 14,0 zugenommen.

Es ist noch zu berücksichtigen, dass für die frühere Aufstellung:  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 75^\circ$ ,  $\gamma = 56^\circ$  und für die neue:  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 75^\circ$ ,  $\gamma = 56^\circ$ .

Also für die alte Aufstellung:

$$A = 11,2 \sin 90^\circ \sin 75^\circ \cos 34^\circ = 9,0$$

und für die neue Aufstellung:

$$A = 14,0 \sin 90^\circ \sin 75^\circ \cos 4^\circ = 13,5.$$

Die Feldspäthe als pseudokubische im weiteren Sinne des Wortes sind zugleich tetragonalöide und hexagonalöide Krystalle.

Man erhält natürlich etwas verschiedenen Ausdruck für die Sicherheit ihrer Aufstellung, je nachdem man sie als solche erster oder zweiter Art auffasst; es ist aber in dem Ausdrucke nur ein sehr kleiner Unterschied zu erwarten, und nun will ich dies auf rechnerischem Wege demonstrieren.

Ich erlaube mir, die betreffenden Formentabellen hier nicht zu reproduciren, da dieselben schon früher<sup>2)</sup> vollständig angeführt wurden. Ich beschränke mich nur auf die Bemerkung, dass unter Anwendung der hier

<sup>1)</sup> Ebenda S. 418.

<sup>2)</sup> In dieser Zeitschr. 37, 34 und sogar in dem Cursus der Krystallographie, S. 469.

entwickelten Principien für den Werth der alten Aufstellung 24,12 und der neuen 28,64 folgt.

Nun haben wir noch für die alte Aufstellung (speciell für Orthoklas):  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 64^\circ$ ,  $\gamma = 64^\circ$ , und für die neue Aufstellung, wenn die Krystalle als tetragonalöide aufgefasst werden:  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 80^\circ$  und  $\gamma = 90^\circ$ , bei hexagonalöider Auffassung aber:  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 82^\circ$  und  $\gamma = 64^\circ$ .

Folglich für den Sicherheitsgrad der Aufstellung erhalten wir für die alte Aufstellung:

$$A = 24,12 \sin 90^\circ \sin 64^\circ \cos 29^\circ = 19,0$$

unter tetragonalöider Auffassung:

$$A = 28,64 \sin 90^\circ \sin 80^\circ \cos 0^\circ = 28,2$$

unter hexagonalöider Auffassung:

$$A = 28,64 \sin 90^\circ \sin 82^\circ \cos 1^\circ = 28,4.$$

Der Sicherheitsgrad erweist sich für die beiden Auffassungen als fast derselbe, doch etwas grösser für die hexagonalöide Auffassung. Daraus folgt, dass die Vorstellung der Feldspäthe als hexagonalöider Krystalle etwas näher den thatsächlichen Verhältnissen kommt, als die Vorstellung der tetragonalöiden. Dieses Resultat hat in dem Sinne praktische Bedeutung, dass die Hauptaxe vertical gestellt wird. Ist also die übliche Aufstellung dieser wichtigen Mineralgruppe zweifellos die unrichtige, so kann man die übliche Orientirung als die richtige anerkennen.

In allem Vorhergehenden hatte ich nur den relativen Sicherheitsgrad analytisch auszudrücken versucht und keineswegs alle Umstände berücksichtigt, auf welche die innere Ueberzeugung von der Richtigkeit der gefundenen Aufstellung sich stützen kann. Zum Beispiel kann die Aufstellung zweifellos unrichtig sein, und doch wird der Sicherheitsgrad bei sehr reicher zur Beobachtung gekommener Combination durch eine relativ sehr grosse Zahl ausgedrückt, wie dies für die Krystalle mit sehr armer Formenentwicklung nicht der Fall sein kann.

Bei dem Studium des mir vorgelegenen umfassenden Materials konnte ich in einer sehr grossen Anzahl der Fälle die Ueberzeugung hegen, dass die gefundene Aufstellung ausser jeder Spur des Zweifels steht, wenngleich die Combination ziemlich arm ist. Dies ist z. B. der Fall für tetragonalöide Krystalle der Combination (100), (010), (001), (110), (101), (011) mit oder ohne (111) u. a., und für die hexagonalöiden Krystalle der Combination (1000), (0101), (0110), (0011), (1101), (1110), (1011) u. s. w.

Die Ueberzeugung von der Richtigkeit der Aufstellung wird also sehr gefördert von der Regelmässigkeit der Formenentwicklung. Natürlich ist keineswegs die Mehrzahl der Krystalle ideell regelmässig entwickelt. Zur Zeit sind wir noch nicht im Klaren über die Ursachen der Unregelmässigkeit der Formenentwicklung, obwohl von einigen dieser Ursachen

schon die Theorie der Krystallstructur uns Rechenschaft gegeben hat, und ihre Vorhersagungen, wie schon oben darauf hingewiesen, dass in den positiven Krystallen mehr die negativen, und in den negativen Krystallen mehr die positiven Formen zur Entwicklung kommen, sind auf statistischem Wege glänzend bestätigt worden. Diese Gesetze sind aber die Gesetze der Unregelmässigkeit der Formenentwicklung. Die Theorie der Krystallstructur sagt vorher, dass durch regelmässige Formenentwicklung sich besonders neutrale, den isotropen nahe stehende Krystalle auszeichnen müssen. Aber sogar in echten kubischen Krystallen finden wir fast stets einige Unregelmässigkeiten in dieser Entwicklung. Also ausser den hervorgehobenen Ursachen müssen auch andere, wenig bekannte (in meiner Arbeit »Beobachtungen und Experimente in Krystallogenesi« wurden übrigens auch andere Factoren studirt und in ihrer Aeusserung verfolgt), vorhanden sein, welche sogar nicht in dem Krystalle selbst, sondern in den äusseren Verhältnissen seines Entstehens ihren Sitz haben.

Nun steht es ausserhalb der mir in dieser Arbeit gestellten Aufgabe, diese speciellen Verhältnisse umständlich zu studiren. Jetzt begnüge ich mich damit, dass in den Fällen der regelmässigen Entwicklung sogar eine ärmere Combination uns die Ueberzeugung suggerirt über die absolut grosse Sicherheit der gefundenen Aufstellung.

Natürlich muss aber auch die Anzahl der beobachteten Formen (genauer zu sagen »Flächen«) in dem Ausdrücke Platz haben.

Der Ausdruck der Regelmässigkeit ist sehr leicht aufzufinden, indem man sämtliche mögliche Formen in der Reihenfolge der Grössen ihrer Parameter aufstellt, und dann den Quotienten bestimmt zwischen dem gefundenen Werthe der Aufstellung und demjenigen, welcher stattgehabt hätte, wenn bei der gegebenen Flächenanzahl die Entwicklung regelmässig gewesen wäre. Ich möchte den Nenner dieses Bruches als »ideellen Werth« der Aufstellung bezeichnen. Ist also ein Krystall ideell regelmässig entwickelt, so erhält die Grösse dieses Quotienten die Bedeutung der Einheit. Sonst wird derselbe durch einen regelmässigen Bruch dargestellt.

Zur Auffindung des ideellen Werthes dient folgende Tabelle:

a) für die Krystalle des kubischen Typus:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
100, 010, 001, 110, 110, 101, 101, 011, 011, 111, 111, 111, 111, 210, 120,	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,33	0,33	0,33	0,33	0,20	0,20
1	2	3	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,33	6,66	6,99	7,32	7,52	7,72
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
120, 120, 102, 201, 102, 201, 012, 021, 012, 021, 211, 121, 112, 211	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,16	0,16	0,16	0,16	
7,92	8,12	8,32	8,52	8,72	8,92	9,12	9,32	9,52	9,72	9,88	10,04	10,20	10,36	



30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
121, 0,16	112, 0,16	211, 0,16	121, 0,16	112, 0,16	211, 0,16	121, 0,16	112, 0,16	221, 0,11	212, 0,11	122, 0,11	221, 0,11
10,52	10,68	10,84	11,00	11,16	11,32	11,48	11,64	11,75	11,86	11,97	12,08
42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
212, 0,11	122, 0,11	221, 0,11	212, 0,11	122, 0,11	221, 0,11	212, 0,11	122, 0,11	310, 0,10	130, 0,10	310, 0,10	130, 0,10
12,19	12,30	12,41	12,52	12,63	12,74	12,85	12,96	13,06	13,16	13,26	13,36
54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65
301, 0,10	103, 0,10	301, 0,10	103, 0,10	031, 0,10	013, 0,10	031, 0,10	013, 0,10	311, 0,09	131, 0,09	113, 0,09	311, 0,09
13,41	13,56	13,66	13,76	13,86	13,96	14,06	14,16	14,25	14,34	14,43	14,52
66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
131, 0,09	113, 0,09	311, 0,09	131, 0,09	113, 0,09	311, 0,09	131, 0,09	113, 0,09	320, 0,08	230, 0,08	320, 0,08	230, 0,08
14,61	14,70	14,79	14,88	14,97	15,06	15,15	15,24	15,32	15,40	15,48	15,56
78	79	80	81	82	83	84	85				
302, 0,08	203, 0,08	302, 0,08	203, 0,08	032, 0,08	023, 0,08	032, 0,08	023, 0,08				
15,64	15,72	15,80	15,88	15,96	16,04	16,12	16,20				

Weiter in verkürzter Form:

86—109	110—121	122—133	134—145	146—157	158—181	182—193
321	322	410	411	331	421	332
14	17	17	18	19	21	22
24	12	12	12	12	24	12
4,71	0,70	0,70	0,66	0,63	1,14	0,55
17,91	18,61	19,31	19,97	20,60	21,74	22,29
194—205	206—229	230—241	242—253			
430	431	510	511			
25	26	26	27			
12	24	12	12			
0,48	0,92	0,46	0,44			
22,77	23,69	24,15	24,59			

und b) für die Krystalle des hypoexagonalen Typus:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1000, 3	0101, 1	0110, 1	0011, 1	1101, 1	1110, 1	1011, 1	1101, 1	1110, 1	0211, 3	0121, 3	
1	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,33	0,33
1	2	3	4	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,33	7,66

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0112, 1211, 1121, 1112, 1211, 1121, 1112, 2101, 2110, 2011, 2101, 2110,											
3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4
0,33	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
8,00	8,25	8,50	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75	10,00	10,25	10,50	10,75
25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
2011, 1202, 1220, 1022, 1202, 1220, 1022, 2211, 2121, 2112, 2211, 2121,											
4	4	4	4	4	4	4	6	6	6	6	6
0,25	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
11,00	11,20	11,40	11,60	11,80	12,00	12,20	12,37	12,54	12,71	12,88	13,05
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
2112, 0312, 0321, 0231, 0432, 0123, 0213, 1312, 1321, 1231, 1132, 1123,											
6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
0,17	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
13,22	13,37	13,51	13,65	13,79	13,93	14,07	14,19	14,31	14,43	14,55	14,67
49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
1213, 1312, 1321, 1231, 1132, 1123, 1213, 3101, 3110, 3011, 3101, 3110,											
7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
14,79	14,91	15,03	15,15	15,27	15,39	15,51	15,63	15,75	15,87	15,99	16,11
61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
3011, 1303, 1330, 1033, 1303, 1330, 1033, 3211, 3121, 3112, 3211, 3112,											
7	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
0,12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
16,23	16,33	16,43	16,53	16,63	16,73	16,83	16,93	17,03	17,13	17,23	17,33
74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
2312, 2321, 2231, 2132, 2123, 2213, 2312, 2321, 2231, 2132, 2123, 2213,											
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
17,53	17,63	17,73	17,83	17,93	18,03	18,13	18,23	18,33	18,43	18,53	18,63
86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97
32,02 3220, 3022, 3202, 3220, 3022, 2303, 2330, 2033, 2303, 2330, 2033,											
10	10	10	10	10	10	12	12	12	12	12	12
0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
18,72	18,81	18,90	18,99	19,08	19,17	19,25	19,33	19,41	19,49	19,57	19,65
98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109
1422, 1242, 1224, 1122, 1242, 1224, 0413, 0431, 0341, 0143, 0134, 0341,											
12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13
0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
19,73	19,81	19,89	19,97	20,05	20,13	20,21	20,29	20,37	20,45	20,53	20,61

Der Abkürzung wegen gebe ich weiter ganze Formen an:

110—115	116—127	128—139	140—145	146—157	158—163	164—169
1110	1311	3231	1121	2311	1110	3212
13	13	13	15	16	16	18
6	12	12	6	12	6	6
0,16	0,86	0,86	0,10	0,75	0,35	0,31
21,07	21,93	22,79	23,19	21,01	21,39	21,70
170—175	176—187	188—199	200—211	212—217	218—223	224—229
0352	1231	1352	3311	5110	1330	0151
19	19	19	19	19	21	21
6	12	12	12	6	6	6
0,31	0,63	0,60	0,60	0,30	0,29	0,29
25,01	25,61	26,21	26,81	27,11	27,13	27,72
230—241	242—247	248—259	260—265			
1151	5121	2352	3110			
21	21	22	22			
12	6	12	6			
0,55	0,27	0,55	0,26			
28,27	28,51	29,09	29,35			

Etwas schwieriger ist der genaue Ausdruck für denjenigen Factor aufzufinden, welcher den Sicherheitsgrad mit der Anzahl der beobachteten Formen in Verbindung setzt. Ich weiss nicht, ob es überhaupt möglich ist, den Beweis zu liefern, dass diesem eine genau bestimmte Function zukommt. Ich selbst habe eine Function ausgewählt, welche wenigstens den Hauptforderungen Genüge leistet, welche in erster Linie an diese Function zu stellen sind.

Die Nothwendigkeit der Berücksichtigung dieses Factors erhellt für die Fälle, wo ausserordentlich wenig Flächen vertreten sind. Wenn eine einzige Fläche vorhanden ist, so ist von einer Wahrscheinlichkeit in der Aufstellung keine Rede. Nun stellen wir uns vor, dass zwei Flächen vorhanden sind, welche den Winkel 90° oder 60° bilden. Nun kann man sagen, dass es gleich wahrscheinlich ist, dass der Krystall ein kubischer oder ein hypohexagonaler ist. Aber dasselbe gilt, wenn er nicht zwei, sondern beliebig viele Flächen besitzt, welche aber eine einzige Zone bilden. Man sieht daraus, dass als unabhängige Grösse in dieser Function nicht die Flächen-, sondern Zonenanzahl auftreten muss.

Fügen wir zu einer reich entwickelten Zone noch eine einzige Fläche hinzu, so wird die Anzahl der repräsentirten Zonen sogleich um viele Male zugenommen haben, und zugleich nimmt die Wahrscheinlichkeit der Aufstellung in demselben Grade zu. Sind nur wenige Flächen vorhanden, etwa (100), (010), (001), (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}\bar{1}$ ) und (11 $\bar{1}$ ), bestimmen aber dieselben sämmtlich nur zu je zwei eine Zone, so erhalten wir zugleich eine sehr

grosse Anzahl von Zonen, und zwar  $\left(\frac{7 \cdot 6}{1 \cdot 2}\right) = 21 - 6$  und eine sehr grosse Wahrscheinlichkeit, dass die Aufstellung die richtige ist.

Für alle solche Krystalle ist dieser Factor praktisch für Eins zu halten.

Diesen Forderungen als die einfachste Function leistet  $Z = \frac{\text{arc tang } z}{90^\circ}$

Genüge, wo  $z$  die Anzahl der Zonen und der Bogen selbst in Graden ausgedrückt wird.

Bei  $z = 4$  finden wir  $Z = \frac{1}{2}$ , unabhängig davon, wie viele Flächen in der Zone vertreten sind. Die Annahme  $z = 2$  ist eine geometrische Unmöglichkeit, und bei  $z = 3$  können wir eine ziemlich grosse Wahrscheinlichkeit haben, ob der Krystall kubisch oder hypohexagonal ist; dies hängt von den Winkelgrössen, also von dem schon berücksichtigten Factor ab. Bei grösserem Werthe als 40, was schon bei geringerer Anzahl der Flächen der Fall sein kann, können wir diesen Factor gleich Eins setzen.

Der vollständige analytische Ausdruck, welcher aus allem Vorhergehenden folgt, ist also:

$$W = \frac{R}{J} \frac{\text{arc tang } z}{90^\circ} \sin \alpha \sin \beta \cos (A - \gamma), \quad (3)$$

wo  $A$  den charakteristischen Winkel bedeutet, d. h.  $90^\circ$  für tetragonalöide und  $60^\circ$  für hexagonalöide Krystalle;  $R$  ist der reelle und  $J$  der ideelle Werth der Aufstellung und  $z$  die Anzahl der Zonen.  $W$  ist der absolute Sicherheitsgrad der Aufstellung resp. die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die gefundene Aufstellung die richtige ist.

Für hexagonale, tetragonale und kubische Krystalle bleiben nur die Factoren  $\frac{R}{J} \frac{\text{arc tang } z}{90^\circ}$  übrig.

Nun hätte man dagegen einwenden können, dass a) speciell für die kubischen Krystalle die Aufstellung als ganz sichere betrachtet werden muss auch bei minimaler Anzahl von Flächen, und b) dass die Unregelmässigkeit der Formenentwicklung in denselben Krystallen ebenfalls keine Rolle spielt in der Frage der Sicherheit der Aufstellung.

Ich denke nicht so. Man nehme nur an, dass wir keine anderen Mittel gehabt hätten, die Krystalle der kubischen Syngonie zu unterscheiden, als nur nach Messung ihrer Formen; hätten wir dann solche Sicherheit gehabt zu ihrer wirklichen Zugehörigkeit? Ich glaube es nicht und bin der Meinung, dass wir dann hätten sehr oft in Zweifel verfallen müssen. Als Beweis kann der Widerspruch zwischen den Autoren angeführt werden, welcher z. B. in der Deutung der Granate sich kundgiebt.

Ich erlaube mir nochmals auf den in Fig. 14 (S. 344) dargestellten Fall aufmerksam zu machen. Goniometrische Messungen hätten die aufgezeichnete Combination nur als eine unregelmässige Entwicklung des kubischen Kry-

stalles anzusehen erlaubt, während die physikalischen Eigenschaften für die Zugehörigkeit zur triklinen Syngonie sprechen. Wenn also wir eine Sicherheit in der richtigen Deutung der kubischen Krystalle trotz der geringen Grösse des Factors  $\frac{R}{J}$  hegen, so wurzelt unsere Ueberzeugung nicht so sehr auf rein geometrischen, wie auf anderen Eigenschaften.

Dasselbe gilt, wenn ausserordentlich wenig Zonen zum Vorschein kommen, z. B. das Oktaëder allein als solches auftritt. Es genügt aber noch eine um wenig reichere Combination, um den zweiten Factor gleich Eins zu halten.

Ich kann nur die Erwartung hegen, dass, wenn einmal die Gesetze der Abhängigkeit des ersten Factors von verschiedenen Einflüssen entdeckt werden, dieser Factor von selbst beseitigt oder durch andere Factoren ersetzt werden wird, welche die Unregelmässigkeit der Formenentwicklung nicht als erniedrigenden, sondern als die Wahrscheinlichkeit vergrössernden Factor sich herausstellen lassen.

Uebrigens bietet dieser Factor von selbst ein grosses Interesse. Deswegen erlaube ich mir dessen Grössen für alle bisher betrachteten Beispiele anzuführen.

In dem 1. Beispiele war  $R = 5,40$ ,  $f = 44$ , also  $J = 7,33$  und  $\frac{R}{J} = 0,74$

- 2.	-	-	$R = 7,66$ , $f = 15$	-	$J = 8,50$	0,90
- 3.	-	-	$R = 6,95$ , $f = 13$	-	$J = 8,00$	0,87
- 4.	-	-	$R = 4,90$ , $f = 9$	-	$J = 6,50$	0,75
- 5.	-	-	$R = 7,73$ , $f = 16$	-	$J = 8,75$	0,88
- 6.	-	-	$R = 5,50$ , $f = 9$	-	$J = 6,50$	0,85
- 7.	-	-	$R = 5,97$ , $f = 11$	-	$J = 7,33$	0,81
- 8.	-	-	$R = 5,75$ , $f = 8$	-	$J = 6,00$	0,96
- 9.	-	-	$R = 5,00$ , $f = 6$	-	$J = 5,00$	1,00
- 10.	-	-	$R = 5,87$ , $f = 9$	-	$J = 6,50$	0,90
- 11.	-	-	$R = 5,50$ , $f = 8$	-	$J = 6,00$	0,92
- 12.	-	-	$R = 6,98$ , $f = 15$	-	$J = 8,50$	0,82
- 13.	-	-	$R = 4,75$ , $f = 7$	-	$J = 5,50$	0,86
- 14.	-	-	$R = 6,76$ , $f = 20$	-	$J = 8,72$	0,78
- 15.	-	-	$R = 5,83$ , $f = 10$	-	$J = 6,33$	0,90
- 16.	-	-	$R = 4,83$ , $f = 7$	-	$J = 5,00$	0,97
- 17.	-	-	$R = 6,33$ , $f = 10$	-	$J = 6,33$	1,00
- 18.	-	-	$R = 4,83$ , $f = 7$	-	$J = 5,00$	0,97
- 19.	-	-	$R = 6,44$ , $f = 13$	-	$J = 7,32$	0,83
- 20.	-	-	$R = 5,33$ , $f = 8$	-	$J = 5,50$	0,97
- 21. u. 22. Beisp.	-	-	$R = 6,40$ , $f = 10$	-	$J = 7,00$	0,91
- 23. Beispiele	-	-	$R = 6,83$ , $f = 13$	-	$J = 8,00$	0,85

In dem 24. Beispiele war  $R = 4,83$ ,  $f = 8$ , also  $J = 6,00$  und  $\frac{R}{J} = 0,84$

-	25.	-	-	$R = 5,28$ , $f = 9$	-	$J = 6,50$	0,84
-	26.	-	-	$R = 5,75$ , $f = 8$	-	$J = 6,00$	0,95
-	27.	-	-	$R = 5,83$ , $f = 8$	-	$J = 6,00$	0,97
-	28.	-	-	$R = 6,25$ , $f = 9$	-	$J = 6,50$	0,96
-	29.	-	-	$R = 6,33$ , $f = 9$	-	$J = 6,50$	0,97

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass Fälle von ideeller Entwicklung wirklich vorkommen, wenigstens bei der Flächenanzahl nicht über 10; übrigens ist dies direct aus den oben angegebenen Diagrammen ersichtlich. In den meisten Fällen aber schon bei schwächerer Formenentwicklung, wie in diesen Fällen, ist dies verhältnissmässig selten. Um so weniger ist es bei den formenreichsten Complexen zu erwarten. Dazu sind besonders die Complexe von Stephanit, Epidot und Amphibol passend.

Für das erste Mineral findet man  $R = 25,33$ ;  $f = 263$  (die Formen mit den 100 übersteigenden Parametern als zweifelhafte sind nicht eingerechnet); folglich  $J = 29,26$  und  $\frac{R}{J} = 0,87$ ; für das zweite ist  $R = 19,42$ ;  $f = 137$ ; folglich  $J = 22,65$  und  $\frac{R}{J} = 0,86$ ; für das dritte Mineral ist  $R = 14,04$ ;  $f = 52$ ; folglich  $J = 15,45$  und  $\frac{R}{J} = 0,95$ .

Für diese Complexe, und in erster Linie im Amphibol, welche sich durch besondere Regelmässigkeit der Formenentwicklung auszeichnen, haben wir also im Mittel keine geringeren Zahlen, als für die vorigen Beispiele.

Erinnert man sich aber, dass dieselben Krystalle bei früherer, unrichtiger Aufstellung den Werth des letzteren um anderthalb sogar zwei und noch mehrmal geringer besaßen, so wird die wichtige Rolle dieses Factors in der Frage der richtigen Aufstellung ersichtlich.

Dank der Formel (3) stehen wir jetzt auf dem festen Boden und brauchen nicht mehr in der Schätzung über den Sicherheitsgrad der Aufstellung auf dem Wege des Vergleiches zu bleiben. Wir sehen z. B., eine wie grosse Rolle dem ersten Factor, welcher den Grad der Regelmässigkeit in der Formenentwicklung ausdrückt, zukommt. Meist übertrifft seine Grösse die Zahl 0,80 und fällt fast ausnahmsweise nicht unter 0,74.

In solchen Fällen, wo man das Letzte bemerkt, kann man über die Richtigkeit der Aufstellung schon ernsthaften Zweifel haben und die Ursachen aufsuchen, warum dies statthat. In der oben angeführten Zahlenreihe ist dies zwei Mal geschehen, und zwar in den Beispielen 1 und 4.

In dem ersten dieser Fälle ersieht man aus dem Diagramm eine besondere Entwicklung einer Zone; woher dies kommt, kann vorläufig unbeachtet bleiben; aber es ist erlaubt, auch in anderen Fällen darin eine

Ursache des Fallens der Grösse dieses Factors zu ersehen. Für das zweite Beispiel ersehe ich keinen besonderen Grund für solches Fallen. Dementsprechend sind solche Fälle als nicht fest genug stehende zu betrachten, um daraus wichtige weitere Schlüsse zu ziehen, da es ganz gut möglich ist, dass bei anderen Verhältnissen der Krystallisation andere Flächen erscheinen würden und die Aufstellung sich als unrichtig erwiese.

Ausserdem, wie schon mehrfach erwähnt wurde, besitzen wir eine allgemeine Ursache der Abweichung von der ideellen Flächenentwicklung und zwar vorzügliches Erscheinen der positiven Formen in negativen und negativer Formen in positiven Krystallen.

Obleich in den bisher behandelten Fällen hauptsächlich die mittleren Complexe vertreten sind, so wäre es doch zweckmässig, die Formen des Erscheinens dieses Gesetzes kennen zu lernen.

In der Fig. 1 liegt ein Complex vor, welcher stark positiv ist in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$ ; nun sieht man, dass nur in diesem Theile die Form  $\{11\bar{1}2\}$ , welche in Bezug auf diese Axe negativ ist, zur Entwicklung kam.

In der Fig. 2, in welcher der Complex ersichtlich noch stärker positiv in Bezug auf dieselbe Axe ist, sieht man in demselben Theile der Sphäre schon eine Reihe von Formen entwickelt, und zwar  $\{121\bar{1}\}$ ,  $\{021\bar{1}\}$ .

In der Fig. 3 sieht man wesentlich dasselbe, obgleich das geometrische Vorzeichen nur sehr schwach ausgedrückt wird.

In der Fig. 4 ist ein dem hexagonal-isotropen nahe stehender Complex vertreten, genauer ein nur sehr schwach positiver (also in Bezug auf die Axe  $[1000]$ ), und man sieht das Erscheinen der Form  $\{1022\}$ , als ob der Complex negativ gewesen wäre; noch ein Umstand, welcher den Zweifel über die Richtigkeit der Aufstellung verstärkt.

In der Fig. 5 ist ein schon ziemlich stark positiver Complex vertreten und nun erscheint die negative Form  $\{21\bar{1}2\}$ .

Dasselbe ist auch in dem negativen Complex der Fig. 6 vorgekommen mit dem Erscheinen der Form  $\{0121\}$ . Derselbe ist aber zugleich negativ in Bezug auf  $[010\bar{1}]$ ; und nun erscheint die Form  $\{2121\}$ .

In dem stark negativen Complexe Fig. 7 erscheinen zwei positive Formen  $\{021\bar{1}\}$  und  $\{02\bar{1}3\}$ .

Aber in dem ziemlich stark positiven Complexe Fig. 8 sind doch keine negativen Formen zum Vorschein gekommen, wenn auch zugleich keine positiven. Es wäre zu erwarten, dass bei weiterer Entwicklung die negativen Formen erscheinen, wenn nicht zuerst die Form  $\{1110\}$  vollflächig auftritt.

In dem in Bezug auf die Axe  $[0011]$  ziemlich stark positiven Complexe Fig. 10 sieht man das Erscheinen der in Bezug auf diese Axe negativen Form  $\{12\bar{1}3\}$ .

In dem ziemlich stark positiven Complexen Fig. 11 erscheint die negative Form  $\{2\bar{1}10\}$ .

In dem sehr stark negativen Complexen der Fig. 12 sieht man eine Suite positiver Formen erscheinen und keine einzige negative, ausser der wichtigsten Fläche des Complexes  $\{1000\}$ .

Das Erscheinen der Form  $\{2011\}$  in dem Complexen der Fig. 13 ist wenig begreiflich und kann von der Richtung der Abweichung der Hauptaxe infolge Anorthosität abhängen.

In dem pseudokubischen Complexen Fig. 14 sieht man keine Regelmässigkeit in dem Erscheinen der Flächen von geringerer Bedeutung.

In den dem kubischen nahe stehenden Complexen Fig. 15 und 16, von welchen einer schwach positiv und der andere schwach negativ ist, sieht man fast ideelle Formenentwicklung.

In dem schwach positiven Complexen Fig. 17 sieht man nur eine Fläche  $\{111\}$  zur Entwicklung gekommen, deren Parameter höher ist als 2.

In der Fig. 18, welche einen stark positiven Complex darstellt, erscheint bezeichnend das Verschwinden der so wichtigen positiven Formen, wie  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}\}$ ,  $\{0\bar{1}1\}$ , welche in allen früheren, nicht so stark positiven Complexen überall vertreten waren. Besonders in dem Complexen Fig. 18 als sehr stark positivem und deshalb schon viel mehr von der ideellen Flächenentwicklung abweichendem, sind aber die negativen Formen, ausser  $\{111\}$ , noch nicht erschienen und darum zu erwarten. Dasselbe gilt für 19.

In den negativen Complexen Fig. 21 und 22 sind die positiven Formen  $\{1\bar{1}20\}$  erschienen.

Aber im Widerspruch mit diesem Gesetze ist in dem negativen Complexen Fig. 23 die negative Form  $\{11\bar{1}2\}$  erschienen; das Gesetz ist eben nur ein statistisches.

In dem negativen Complexen Fig. 24 ist die Form  $\{1121\}$  erschienen; der Complex ist positiv in Bezug auf die Axe  $[0121]$ . Das Erscheinen der betreffenden Form hat also zweierlei Gründe.

In dem in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$  positiven Complexen Fig. 25 sind die in Bezug auf dieselbe Axe negativen Formen  $\{032\bar{1}\}$  und  $\{01\bar{2}3\}$  erschienen.

Dasselbe findet auch in dem Complexen Fig. 26 statt; nur die in Bezug auf diese Axe negative erschienene Form ist  $\{11\bar{1}2\}$ .

In dem negativen Complexen Fig. 28 ist die Form  $\{1\bar{1}2\bar{1}\}$  gerade in demjenigen Theile der Sphäre erschienen, für welchen die Abweichung der Axe  $[1000]$  mehr Platz gab.

Dasselbe sieht man aber auch in dem negativen Complexen der Fig. 29, und zwar in dem Erscheinen der Form  $\{021\bar{1}\}$ .

Jetzt wollen wir die richtige Aufstellung controlirende Formel (3) einer eingehenden Prüfung unterziehen. Dazu ist natürlich eine ziemlich grosse Zahlenreihe der Krystalle zu behandeln. Die oben besprochenen



Krystalle sind zu dieser Prüfung wenig geeignet, da deren frühere Aufstellung zu unrichtig gewesen war, und viele Formen sehr complicirte Indices erhielten. Deswegen wähle ich jetzt solche Beispiele, in welchen die Autoren bemüht waren, die einfachste Symbolisation aufzufinden, auch solche, in welchen die minimale Anzahl der Formen vertreten ist, welche überhaupt mit grosser Wahrscheinlichkeit die Aufstellung ermöglicht hätte, in erster Linie aber diejenigen Fälle, welche sich durch besondere Extravaganz in den Winkeln der Axen auszeichnen.

Manche von den letzteren Beispielen waren schon besprochen, und zwar die Krystalle von  $(C_8H_5NOHCl_2)PtCl_4$ , welche in dem Sinne der Axenextravaganz den ersten Platz einnehmen (Beispiel 15), auch die Krystalle von Triphenylessigsäure (Beispiel 16) und noch andere, welche sich durch schwächere Extravaganz auszeichnen.

In erster Linie kommen hier in Betracht die Krystalle von Paranitrodibrompropionsäure-Aethyläther.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,6327; 1:0,3215; \beta = 28^\circ 27'.$$

Die angeführte (sehr einfache) Combination ist:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	
001, 010; 110; 111; 120				
1 1 2 2 2 8				
1 1 2 3 5				
1 1 1 0,66 0,10 4,06				

Von den anderen Factoren ist  $J = 5,5$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 28^\circ$ ,  $\gamma = 34^\circ$  und  $z = 13$ . Die Wahrscheinlichkeit dieser Aufstellung ist also  $W = \frac{4,06}{5,5} \frac{\text{arc tang } 13}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 28^\circ \cos 56^\circ = 0,48$ .

Die Richtigkeit dieser Aufstellung ist also sehr unwahrscheinlich.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -2p_3 : p_1 + p_2 + 2p_3 : 2p_1 + 4p_3 : p_1 - p_2 + 2p_3$$

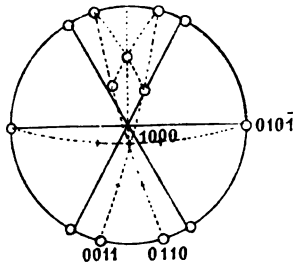
lässt sich folgende Tabelle zusammenfassen:

Nr. 30.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	
	0110(110), 0101(010); 1110(111); 1121(001); 0321(120)				
	2 1 2 1 2 8				
	1 1 1 3 7				
	2 1 1 0,25 0,30 4,55				

Das auf diese Weise reproducirte Diagramm Fig. 30 zeigt, dass dieser hypohexagonale Krystall wirklich einen (von dem normalen Typus) stark abweichenden Complex besitzt, besonders aber in Bezug auf den Winkel  $\gamma$ ; in folgedessen ist er sehr stark positiv in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$ , und

nun tritt wirklich die seltene in Bezug auf diese Axe negative Form  $\{032\bar{1}\}$  auf.

Fig. 30.



Für die Factoren erhalten wir jetzt folgende Werthe:  $J = 6,00$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 74^\circ$ ;  $\gamma = 34^\circ$ . Also:

$$W = \frac{4,55}{6,00} \frac{\text{arc tang } 13}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 74^\circ \cos 26^\circ = 0,63.$$

Dieses Beispiel scheint mir sehr demonstrativ zu sein.

Das folgende Beispiel (welches ich in der Reihe der Extravaganz folgen lasse) bezieht sich auf das saure äpfelsaure Lithium von der Zusammensetzung  $\text{LiC}_4\text{H}_5\text{O}_6 + 6 \text{ aq.}$

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,3917 : 1 : 0,4899; \quad \beta = 138^\circ 49'$$

und die angegebene (sehr einfache) Combination ist:

H				D			O		
001, 100, 010	(010)			110, 110, 101			111, 111		
1	1	1	(1)	2	2	2	3	3	8
1	1	1		0,50	0,50	0,50	0,33	0,33	5,16

Da die Anzahl der Zonen ziemlich gross ist, so wäre der Bogenfactor zu vernachlässigen. Nun bleibt in Betracht zu ziehen:  $J = 5,5$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 44^\circ$ ;  $\gamma = 49^\circ$ . Also:

$$W = \frac{5,16}{5,5} \sin 90^\circ \sin 44^\circ \cos 44^\circ = 0,50.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_3 : p_3 : p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 34.

H				D					
100, 001	(001)	010		110, 101, 101, 011, 011					
(100) (010) (010)	(010)	(101)		(001) (110) (110) (111) (111)					
1	1	1		2	2	2	2	2	8
1	1	1		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	5,5

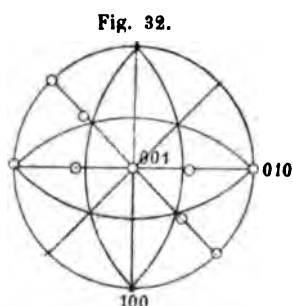
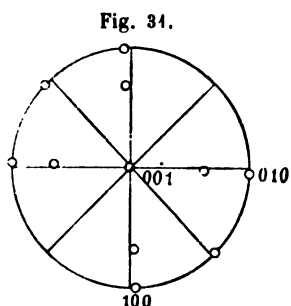
Das Diagramm Fig. 31 zeigt uns, dass der Krystall nicht nur tetragonaloid, sondern fast pseudotetragonal ist, übrigens bei ansehnlicher Anorthosität.

Für die Factoren haben wir die Werthe:  $J = 5,5$ ,  $\alpha = 86^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 88^\circ$ ; also  $W = \sin 83^\circ \sin 90^\circ \cos 2^\circ = 0,991$ .

4) Die angeführten Winkelwerthe leiden an vielen Widersprüchen. Ich habe die Zahlen ausgewählt, welche untereinander mehr übereinstimmen, und zwar:  $(100) : (001) = 44^\circ 42'$ ,  $(100) : (110) = 24^\circ 23'$ ,  $(111) : (111) = 42^\circ 40'$ .

Dank der Annäherung an die pseudohexagonalen Krystalle erhalten wir als Ausdruck der Wahrscheinlichkeit fast vollständige Sicherheit, und dies ist ganz natürlich.

Das positive Antlitz dieser Krystalle giebt sich in deutlicher Spaltbarkeit nach (001) (früher (010)) kund.



Das folgende Beispiel bezieht sich auf das saure malonsaure Kalium  $KH(CO_2)_2CH_2$ .

Die angegebenen Constanten sind:

$$4,1981 : 1 : 0,8121; \beta = 43^\circ 8'$$

und die sehr einfache Combination:

$$\begin{array}{cc} H & D \\ 001, 010, 100; & 110, 011. \end{array}$$

Man sieht, dass die Formenentwicklung ideell ist; folglich ist der betreffende Factor zu beseitigen. Was die anderen anbetrifft, so haben wir  $\alpha = 40; \alpha = 90^\circ, \beta = 43^\circ, \gamma = 79^\circ$ .

$$\text{Also } W = \frac{\text{arc tang } 40}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 43^\circ \cos 41^\circ = 0,63.$$

Dank der ideellen Combination hätte man auch diese Aufstellung als wahrscheinlich halten können.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : p_1 + p_3 : p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 32.		H		D	
		001(010), 010(100);		011(110), 110(001); 111(011)	
1	1	2	4	2	7
1	1	2	2	3	
1	1	1	0,50	0,66	4,16

In diesem Falle ist  $J = 5,0; \alpha = 87^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$ ; folglich:

$$W = \frac{4,16}{5,0} \frac{\text{arc tang } 40}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 90^\circ \cos 2^\circ = 0,78.$$

Wenn also die frühere Aufstellung als schwach wahrscheinlich, erweist

sich diese als sehr wahrscheinlich. Dieses Beispiel, glaube ich, beweist unwiderleglich die Nothwendigkeit der Winkelfactoren in der allgemeinen Formel. In der That, der Krystall, wie man aus dem Diagramm Fig. 32 ersieht, steht nicht nur den tetragonalen, sondern sogar den kubischen sehr nahe, und doch bei geringer Formenentwicklung ist solche Auswahl der Axen möglich, dass die Combination des übrigens sehr extravaganten Krystalles als eine ideelle erscheint, was in der That nicht der Fall ist.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf Zinkfluoxyvanadat  $ZnF_2 \cdot ZnO \cdot 2VOF_3$ , 14 aq.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,93 : 1 : 0,83; \quad \beta = 46^\circ$$

und die beobachtete Combination:

$$\begin{array}{cc} H & D \\ 100, 010, 001; & 110, 10\bar{1}; \end{array} \text{ d. h. wieder die ideelle.}$$

In diesem Falle ist  $\alpha = 8^\circ$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 46^\circ$ ,  $\gamma = 86^\circ$ ; also:

$$W = \frac{\text{arc tang } 8}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 46^\circ \cos 4^\circ = 0,66.$$

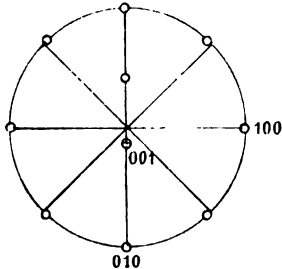
Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : -p_1 - p_3 : p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

$$\begin{array}{cc} \text{Nr. 33.} & \begin{array}{cc} H & D \\ 010(100), 100(010), 00\bar{1}(10\bar{1}); & 0\bar{1}1(001), 1\bar{1}0(110). \end{array} \end{array}$$

Fig. 33.



Die erhaltene Combination ist ebenfalls die ideelle; aber jetzt  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 75^\circ$ ,  $\gamma = 86^\circ$ . Die Wahrscheinlichkeit hat also im Verhältnisse  $\sin 75^\circ : \sin 46^\circ = 1,3$  zugenommen und wird jetzt durch die Zahl 0,86 ausgedrückt.

Das Diagramm Fig. 33 weist auf einen tetragonaloiden Krystall hin, welcher ebenfalls dem kubischen etwas angenähert ist, sich aber durch ziemlich grosse Anorthosität auszeichnet.

Folgendes Beispiel bezieht sich auf die Krystalle von Trinitranisol.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,4635 : 1 : 2,2211; \quad \beta = 50^\circ 48'$$

und die beobachtete Combination:

$$\begin{array}{cc} H & D \\ 001; & 110, 011 \\ 1 & 2 \quad 2 \quad 5 \\ 1 & 2 \quad 2 \\ 1 & 1 \quad 1 \quad 3 \end{array}$$

In diesem Falle ist  $J = 4,0$ ,  $z = 5$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 51^\circ$ ,  $\gamma = 82^\circ$ .

$$\text{Also: } W = \frac{3}{4} \frac{\arctan 5}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 51^\circ \cos 8^\circ = 0,50.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -2p_1 : p_1 + p_2 + p_3 : 2p_2 : -p_1 + p_2 - p_3$$

faßt man die Tabelle zusammen:

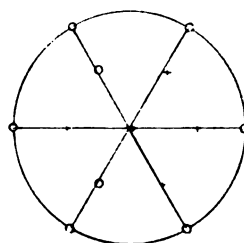
H		D	
010 $\bar{1}$ (001), 0110(011);		$\bar{1}$ 110(110)	
1	2	2	5
1	1	1	
<hr/>		<hr/>	
1	2	1	4

In diesem Falle ist  $J = 4,50$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 86^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ . Also:

$$W = \frac{4}{4,5} \frac{\arctan 5}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 86^\circ \cos 0^\circ = 0,77.$$

Wie man aus dem Diagramm Fig. 34 ersieht, ist dieser hypohexagonale Krystall fast ein pseudo-hexagonaler, so dass der erhaltene Ausdruck der Wahrscheinlichkeit eher als zu niedrig zu schätzen ist; natürlich ist aber die Anzahl der Formen zu gering.

Fig. 34.



Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Bodewig untersuchten Krystalle von der Base  $C_{19}H_{13}N$ .

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,5875 : 1 : 0,5014; \quad \beta = 51^\circ 23'$$

und die beobachtete Combination:

H		D	
010, 001;		011, 110	
1	1	2	2
1	1	2	2
<hr/>		<hr/>	
1	1	1	4

Für diesen Fall ist  $J = 4,5$ ,  $z = 8$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 51^\circ$ ,  $\gamma = 49^\circ$ .

$$\text{Also: } W = \frac{4}{4,5} \frac{\arctan 8}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 51^\circ \cos 44^\circ = 0,49.$$

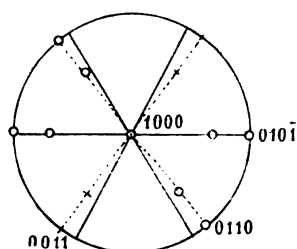
Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : p_1 + p_3 : p_1 : -p_3$$

läßt sich die Tabelle zusammenfassen:

H		D	
1000(010), 110 $\bar{1}$ (011), 010 $\bar{1}$ (001);		1110(110)	
1	2	1	2
3	1	1	1
4			
<hr/>		<hr/>	
1	2	1	5

Fig. 35.



In diesem Falle ist  $J = 5$ ,  $\alpha = 86^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 72^\circ$ . Also:

$$W = \frac{\arctan 8}{90^\circ} \sin 86^\circ \sin 90^\circ \cos 48^\circ = 0,94.$$

Ein so grosser Werth ist die Folge der ideellen Combination und der Annäherung an die hexagonalen Krystalle (Fig. 35).

Das folgende Beispiel bezieht sich auf isobuttersaures Baryum ( $C_4H_7O_2$ )<sub>2</sub>Ba,  $\frac{1}{2}$  aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$2,2871 : 4 : 3,8542; \quad \beta = 52^\circ 54'$$

und die angegebene Combination:

<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>	<i>A</i>	
100, 001, 110, $\bar{1}01$ ; $\bar{1}11$ ; $\bar{1}02$						
1	1	2	1	2	1	8
1	1	2	2	3	5	
1	1	1	0,50	0,66	0,20	4,36

Für diesen Fall ist  $J = 5,5$ ,  $\alpha = 15^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 53^\circ$ ,  $\gamma = 122^\circ$ .

$$\text{Also: } W = \frac{4,4}{5,5} \frac{\arctan 15}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 53^\circ \cos 32^\circ = 0,52.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 - p_3 : -p_1 : p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 36.	<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>	
	010( $\bar{1}01$ ), $\bar{1}00(001)$ ; 011( $\bar{1}11$ ), $\bar{1}\bar{1}0(100)$ , $\bar{1}10(\bar{1}02)$ ; $\bar{1}\bar{1}1(110)$					
	1	1	2	1	1	2
	1	1	2	2	2	3
	1	1	1	0,50	0,50	0,66
						4,66

In diesem Falle ist  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 72^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,66}{5,5} \frac{\arctan 15}{90^\circ} \sin 89^\circ \sin 90^\circ \cos 18^\circ = 0,77.$$

Ogleich der Wahrscheinlichkeitswerth im Vergleiche mit dem der früheren Aufstellung sehr ansehnlich gestiegen ist, ist doch derselbe nicht zu hoch, hauptsächlich infolge des starken positiven Vorzeichens in Bezug auf die Axe [100].

1) Diese Zeitschr. 5, 344. Hier in Hrn. Groth's Abhandlung sind die Messungszahlen von Hrn. Sansoni angeführt. Eigenthümlich ist die Angabe der Spaltbarkeit nach {100} (neue Indices {001}) für diesen stark negativen Krystall. Solche Nichtübereinstimmung bildet einen seltenen Ausnahmefall.

Folgendes Beispiel bezieht sich auf Diphenyldimethylcarbamid

$CO \left\langle \begin{matrix} N.CH_3.C_6H_5 \\ N.CH_3.C_6H_5 \end{matrix} \right.$ , welches ebenfalls der Abhandlung von Hrn. Groth entnommen ist <sup>1)</sup>.

Fig. 36.

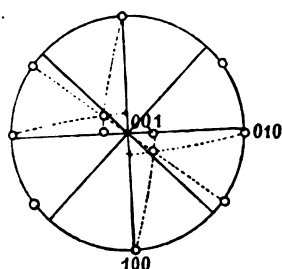
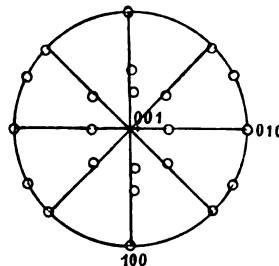


Fig. 37.



Die angegebenen Constanten sind:

$$1,4483 : 1 : 1,4075; \quad \beta = 54^\circ 59'$$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>			<i>D</i>		<i>A</i>		<i>B</i>		<i>C</i>	
001, 010, 100;	110, 101;	120, 012;	212, 122;	112						
1	1	1	2	1	2	2	2	2	2	16
1	1	1	2	2	5	5	9	9	6	
1	1	1	1	0,50	0,40	0,40	0,22	0,22	0,33	6,07

Für diesen Fall ist der Bogenfactor zu beseitigen, und nun verbleiben  $J = 7,92$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 55^\circ$ ,  $\gamma = 87^\circ$ . Also:

$$W = \frac{6,07}{7,92} \sin 90^\circ \sin 55^\circ \cos 3^\circ = 0,63.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = 2p_2 : -2p_1 - p_3 : p_3$$

fassen wir die Tabelle zusammen:

Nr. 37.		<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>		<i>A</i>		
		100, 010;	011, 110, 101, 011;			111, 111;	210, 201			
		(010) (100)	(001) (110) (112) (101)			(212) (012)	(120) (122)			
		1	1	1	2	2	1	2	2	16
		1	1	2	2	2	2	3	3	
		1	1	0.50	1	1	0.50	0.66	0.66	0.40 0.40 7.12

Für diesen Fall haben wir:  $J = 7,92$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 84^\circ$ ,  $\gamma = 87^\circ$ .

$$\text{Also: } W = \frac{7,12}{7,92} \sin 90^\circ \sin 84^\circ \cos 3^\circ = 0,89.$$

Wie man aus dem Diagramm Fig. 37 ersieht, steht dieser tetragonalöide Krystall den echten tetragonalen Krystallen sehr nahe; die Formenentwicklung ist ziemlich regelmässig; nur fehlt die Form  $\{001\}$ , was natürlich mit

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 5, 311 (Messungszahlen von Herrn Fock).

dem negativen Antlitze des Krystalles in causalem Zusammenhange steht, ebenso wie das Erscheinen der positiven Formen  $\{201\}$  und besonders  $\{120\}$ .

Das folgende Beispiel bezieht sich auf Natrium- $\beta$ -metabromorthonitrobenzoat  $C_6H_3.CO_2Na_{(1)}Br_{(3)}NO_{2(6)}$ , 3 aq.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,0710 : 1 : 0,9964; \beta = 53^\circ 48'$$

und die beobachtete Combination:

H		D		A		B	Aa	
100, 001;		$\bar{1}01, 011;$		120, $\bar{1}02;$		$\bar{1}22;$	013	
1	1	1	2	2	1	2	2	12
1	1	2	2	5	5	9	10	
1	1	0,50	1	0,40	0,20	0,22	0,20	4,52

Auch jetzt ist der Bogenfactor zu vernachlässigen; für die anderen erhalten wir:  $J = 6,99$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 54^\circ$ ,  $\gamma = 96^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,52}{6,99} \sin 90^\circ \sin 54^\circ \cos 6^\circ = 0,52.$$

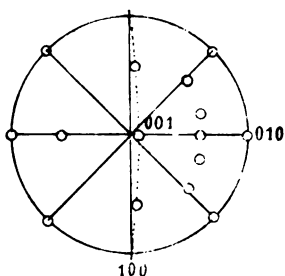
Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : p_3 : 2p_1 + p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 38.	<i>H</i>		<i>D</i>			<i>O</i>	<i>Ab</i>	
	001, 010;	011, 101, 110, 01 $\bar{1}$ ;	111;			133		
	(100) ( $\bar{1}02$ )	(004) (120) ( $\bar{1}22$ ) ( $\bar{1}01$ )	(011)			(013)		
	1	1	1	2	2	1	2	2
	1	1	2	2	2	2	3	19
	1	1	0,50	1	1	0,50	0,66	0,10
								5,76

Fig. 38.



Jetzt haben wir  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 84^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,76}{6,99} \sin 90^\circ \sin 84^\circ \cos 0^\circ = 0,82.$$

Das Diagramm Fig. 38 zeigt, dass dieser tetragonalöide Krystall den echten tetragonalen ziemlich nahe steht. Er ist stark positiv, und nun fehlt eine der wichtigsten positiven Formen  $\{100\}$ ; zugleich ist die Spaltbarkeit nach  $(001)$  (früher  $(100)$ ) angegeben.

Folgendes Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Scheibe untersuchten Krystalle von salzsaurem Lupininplatinchlorid<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Aus Inauguraldissertation »Krystallographische Untersuchungen des Lupinins und seiner Salze«, Halle 1882; Ref. in dieser Zeitschr. 7, 417.



Die angegebenen Constanten sind:

$$0,7647 : 1 : 0,5313; \alpha = 90^\circ 10,6', \beta = 122^\circ 41', \gamma = 89^\circ 45'$$

und die beobachtete Combination:

H			D		O		C	
100, 010, 001:			110, 110:		111, 111:		211	
1	1	1	2	2	3	3	6	8
1	1	1	0,50	0,50	0,33	0,33	0,17	1,83

Für diesen Fall haben wir  $J = 5,5$ ,  $z = 12$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 57^\circ$ ,  $\gamma = 67^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{1,83 \arctan 12}{5,5 \cdot 90^\circ} \sin 90^\circ \sin 57^\circ \cos 23^\circ = 0,64.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 - p_3 : p_2 + p_3 : 2p_3 : -p_2 + p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

Nr. 39.

H				D		O	A	
1000, 0101, 0011, 0110;				1101, 1101;		1121;	1022	
(100)	(010)	(111)	(111)	(110)	(110)	(001)	(211)	
$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	1	3	4	8
1	1	1	1	0,50	0,50	0,25	0,20	5,45

Für diesen Fall haben wir:  $J = 6,0$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 80^\circ$ ,  $\gamma = 55^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{5,45 \arctan 12}{6,0 \cdot 90^\circ} \sin 90^\circ \sin 80^\circ \cos 5^\circ = 0,85.$$

Dieser hexagonalöide Krystall steht den echten hexagonalen ziemlich nahe, wie man aus dem Diagramm Fig. 39 ersieht; nur zeigt derselbe eine den monoklinen Krystallen ähnliche Anorthosität (pseudomonoklin). Da der Krystall ziemlich stark negativ ist, so erscheinen die positiven Formen  $\{1022\}$ , zu welchen auch  $1121$  zu rechnen ist.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die Krystalle von salpetersaurem Diäthylparatoluidin.

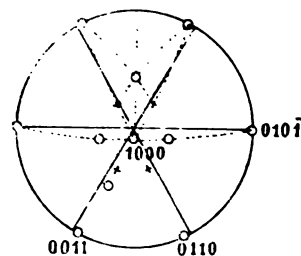
Die angegebenen Constanten sind:

$$1,1913 : 1 : 2,0372; \beta = 59^\circ 47'$$

und die beobachtete Combination:

H			D		O	A	C
004, 100, 010;			110, 104;		111;	021;	112
1	1	1	2	1	2	2	12
1	1	1	2	2	3	5	6
1	1	1	1	0,50	0,66	0,40	5,89

Fig. 39.



Der Bogenfactor ist jetzt zu beseitigen; unter den übrigen ist  $J = 6,99$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 59^\circ$ ,  $\gamma = 94^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,89}{6,99} \sin 90^\circ \sin 59^\circ \cos 4^\circ = 0,72.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 : p_2 : p_1 + p_3$$

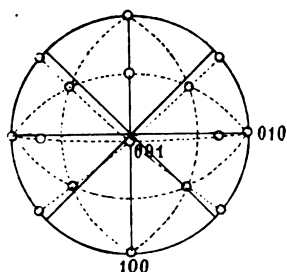
fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 40.	H			D		O		A	
	001, 010, 100;			101, 110;		111, 111;		021	
	(001)	(010)	(101)	(100)	(111)	(110)	(112)	(021)	
	1	1	1	1	2	2	2	2	12
	1	1	1	2	2	3	3	5	
	1	1	1	0,50	1	0,66	0,66	0,40	6,22

In diesem Falle ist  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 86^\circ$ ,  $\gamma = 80^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{6,22}{6,99} \sin 90^\circ \sin 86^\circ \cos 40^\circ = 0,97.$$

Fig. 40.



In diesem, den echten tetragonalen nahe stehenden positiven Krystalle (Diagramm Fig. 40) sieht man, abweichend von der allgemeinen Gesetzmässigkeit, das Auftreten der positiven Form  $\{021\}$ ; natürlich ist der Krystall nur schwach positiv.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Brugnatelli untersuchten Krystalle von Kalium - p - toluolthiosulfonat  $C_7H_7SO_2SK$ , aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,8854 : 4 : 1,5436; \quad \beta = 60^\circ 8'$$

und die beobachtete Combination:

H	D	O	A	C	
004;	110;	111;	021;	112	
1	2	2	2	2	9
1	2	3	5	6	
1	1	0,66	0,40	0,33	3,39

In diesem Falle ist  $J = 6,0$ ,  $z = 40$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 60^\circ$ ,  $\gamma = 74^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{3,39}{6,0} \frac{\arctan 40}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 60^\circ \cos 46^\circ = 0,44.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

1) Aus Giornale di Miner., Crist. e Petr. de Sansoni 3, 54; Ref. in dieser Zeitschrift 24, 299.

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 + 2p_3 : -p_1 + p_2 : -2p_1 : -p_1 - p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 41.		H		D		
		1000(001), 0110( $\bar{1}11$ );		10 $\bar{1}\bar{1}$ (110), 110 $\bar{1}$ (021), 1110( $\bar{1}12$ )		
		1	2	2	2	9
		$\frac{3}{4}$	1	1	1	
		1	2	1	1	6

In diesem Falle ist  $J = 6,50$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 85^\circ$ ,  $\gamma = 76^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{6,0}{6,5} \frac{\arctan 10}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 85^\circ \cos 14^\circ = 0,86.$$

Dank der Annäherung dieses Krystalles an die echten hexagonalen (Diagramm Fig. 44) erhalten wir einen so grossen Unterschied in den Wahrscheinlichkeiten beider Aufstellungen.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Tenne untersuchten Krystalle von Dibenzhydroxamsäureäthyläther<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Modification.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,5562 : 1 : 0,7137; \alpha = 118^\circ 25', \beta = 102^\circ 37', \gamma = 90^\circ 54\frac{1}{2}'$$

und die beobachtete Combination:

H			D		A	
100, 010, 001;			$\bar{1}01$ ;		$1\bar{2}0, 0\bar{2}1$	
1	1	1	2	5	5	6
1	1	1	0,5	0,2	0,2	3,9

In diesem Falle ist  $J = 4,5$ ,  $z = 6$ ,  $\alpha = 82^\circ$ ,  $\beta = 60^\circ$ ,  $\gamma = 69^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{3,9}{4,5} \frac{\arctan 6}{90^\circ} \sin 82^\circ \sin 60^\circ \cos 21^\circ = 0,63.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen

$$q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 : -p_2 : p_2 + 2p_3$$

fassen wir die Tabelle zusammen:

Nr. 42.		H		D		O	
		100(100), 001(001), 010( $0\bar{2}1$ );		0 $\bar{1}1$ (010), $\bar{1}01$ ( $\bar{1}01$ );		11 $\bar{1}$ ( $1\bar{2}0$ )	
		1	1	2	2	3	6
		1	1	0,50	0,50	0,33	4,33

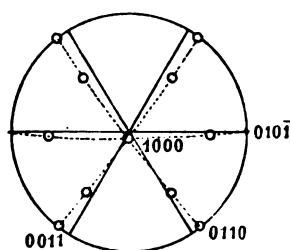
In diesem Falle ist:  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 70^\circ$ ,  $\gamma = 78^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,33}{4,5} \frac{\arctan 6}{90^\circ} \sin 89^\circ \sin 70^\circ \cos 12^\circ = 0,80.$$

Der Krystall steht den tetragonalen und sogar den kubischen ziemlich

<sup>1)</sup> Aus Inauguraldissertation »Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen«, Göttingen 1878; Ref. in dieser Zeitschr. 4, 328.

Fig. 44.



nahe. In ihm besteht die Erscheinungsweise der allgemeinen Gesetzmässigkeit darin, dass in demjenigen Oktanten weitere Formen entstehen, dem die grössere sphärische Fläche zukommt (Diagramm Fig. 42).

Fig. 42.

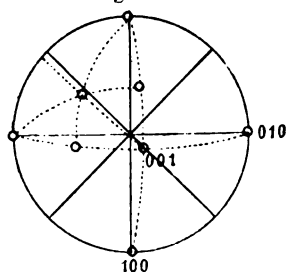
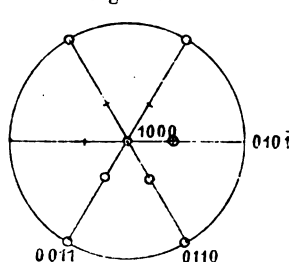


Fig. 43.



Nun ersieht man direct aus diesem Diagramm, dass bei der Auffassung dieses Krystalles als eines hexagonaloiden die Anorthosität geringer wird. Demgemäss würden die Transformationsgleichungen

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : -2p_1 : p_2 + 2p_3$$

Geltung haben, und dann erhält man die Zusammenstellung:

$$\begin{array}{ccc} H & D & O \\ 0\bar{1}0(100), 001(001), \bar{1}00(0\bar{2}1); & 101(010), 011(\bar{1}01); & 111(\bar{1}20) \end{array}$$

Der Winkel  $\alpha$  erhält den Werth  $86^\circ$ ,  $\beta = 72^\circ$ ,  $\gamma = 56^\circ$ . Folglich:

$$W_1 = \frac{\sin 86^\circ \cdot \sin 72^\circ \cdot \cos 3^\circ}{\sin 89^\circ \cdot \sin 70^\circ \cdot \cos 12^\circ} = 1,033. \quad \text{Dieser Fall ist demjenigen der Feldspäthe (S. 361) analog.}$$

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Lapworth und Kipping untersuchten Krystalle von  $\alpha$ -Chlorkamphersulfonchlorür<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,6668 : 1 : 0,8396; \quad \alpha = 79^\circ 46', \quad \beta = 96^\circ 32', \quad \gamma = 88^\circ 5'$$

und die beobachtete Combination:

H			D	O	A
100, 010, 001;	110;	$\bar{1}\bar{1}1, 1\bar{1}1;$	$0\bar{2}1$		
1	1	1	2	3	3
1	1	1	0,50	0,33	0,33
					0,20
					4,36

In diesem Falle ist:  $J = 5,0$ ,  $z = 8$ ,  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 60^\circ$ ,  $\gamma = 86^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{4,36 \cdot \arctan 8}{5,0 \cdot 90^\circ} \sin 89^\circ \sin 60^\circ \cos 4^\circ = 0,69.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 - p_2 : -p_1 + p_2 + 2p_3 : 2p_3 : p_1 - p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H			D			
1000, 0110, 0011;	$\bar{1}\bar{1}01, \bar{1}10\bar{1}, 1110, 1011$					
(110) (001) ( $\bar{1}\bar{1}1$ )	(100) (010) ( $\bar{1}\bar{1}1$ ) ( $0\bar{2}1$ )					
$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	1	1
1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,50
						5,0

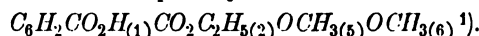
<sup>1)</sup> Aus Journ. Chem. Soc. 1896, 69; Ref. in dieser Zeitschr. 30, 25.

In diesem Falle ist:  $J = 5,50$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 82^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,0}{5,5} \frac{\text{arc tang } 8}{90^\circ} \sin 90^\circ \sin 82^\circ \cos 0^\circ = 0,84.$$

Man sieht, dass der Krystall den echten hexagonalen sehr nahe steht (Diagramm Fig. 43). Da aber die Anzahl der Formen zu gering ist, so ist doch der Unterschied in den Ausdrücken der Wahrscheinlichkeit nicht so scharf, wie in anderen Fällen.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. Heberdey untersuchten Krystalle von  $\alpha$ -Hemipinäthyläthersäure



Die angegebenen Constanten sind:

$$0,4972 : 4 : 0,3699; \quad \alpha = 93^\circ 25', \quad \beta = 117^\circ 54', \quad \gamma = 90^\circ 40'$$

und die beobachteten Formen:

H		D		O		
010, 001;		110, 110;		111, 111		
4	4	2	2	3	3	6
4	4	0,50	0,50	0,33	0,33	3,66

In diesem Falle ist:  $J = 4,5$ ,  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 62^\circ$ ,  $\gamma = 47^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{3,66}{4,5} \frac{\text{arc tang } 4}{90^\circ} \sin 89^\circ \sin 62^\circ \cos 43^\circ = 0,44.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + p_2 : -p_1 - p_2 : 2p_1 + 2p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

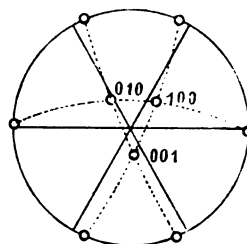
Nr. 44.		H		D		
		001(001), 010(111), 100(111);		110(010), 011(110), 101(110)		
1	1	4	2	2	2	6
1	1	4	0,50	0,50	0,50	4,50

Die Formenentwicklung ist ideell, also verschwindet der erste Factor aus dem Ausdruck. Ausserdem:  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 81^\circ$ ,  $\gamma = 47^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{\text{arc tang } 4}{90^\circ} \sin 89^\circ \sin 81^\circ \cos 43^\circ = 0,82.$$

Hier ist dieser hexagonalöide Krystall natürlich als solcher behandelt, also z. B. für den letzten nicht  $\cos(90^\circ - \gamma)$ , sondern  $\cos(60^\circ - \gamma)$  angenommen.

Fig. 44.



<sup>1)</sup> Aus Sitzungsber. d. k. k. Akad. zu Wien, math.-nat. Kl. 1896, 105 (4), 96; Ref. in dieser Zeitschr. 30, 521.

Dieser negative hexagonalöide Krystall vom kubischen Typus ist ideell entwickelt, wie es überhaupt für sehr wenig entwickelte Komplexe am häufigsten der Fall ist (Diagramm Fig. 44). Natürlich wären bei weiterer Formenentwicklung vorzugsweise positive Formen zu erwarten. Form  $\{111\}$  fehlt.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Haushofer untersuchten Krystalle von malonsaurem Kalium  $K_2(CO_2)_2CH_2$ , aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,4945 : 1 : 0,9474; \quad \beta = 61^\circ 45'$$

und die beobachtete Combination:

H		D		O	A	B		
001, 100;		110, 104;		111;	201;	221, 224		
1	1	2	1	2	1	2	2	12
1	1	2	2	3	5	9	9	
1	1	1	0,50	0,66	0,20	0,22	0,22	4,80

In diesem Falle ist der Bogenfactor zu vernachlässigen, und die übrigen Factoren sind:  $J = 6,99$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 61^\circ$ ,  $\gamma = 105^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,8}{6,99} \sin 90^\circ \sin 61^\circ \cos 15^\circ = 0,58.$$

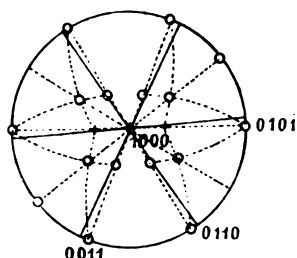
Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : p_1 + 2p_3 : p_1 : -2p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

Nr. 45.	H			D			O	
	0101, 0110, 0011;			1110, 1011, 0112;			1112, 1211	
	(001)	(100)	(201)	(110)	(221)	(101)	(111) (221)	
	1	1	1	2	2	1	2	2
	1	1	1	1	1	3	3	3
	1	1	1	1	1	0,33	0,50	0,50
								6,33

Fig. 45.



In diesem Falle ist  $\alpha = 86^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 50^\circ$ ,  $J = 7,66$ . Folglich:

$$W = \frac{6,33}{7,66} \sin 86^\circ \sin 90^\circ \cos 40^\circ = 0,84.$$

Aus dem Diagramm Fig. 45 ersieht man, dass der Krystall den echten hexagonalen Krystallen ziemlich nahe steht. In diesem negativen Krystalle finden wir das Auftreten einer Reihe positiver Formen und zugleich das Fehlen der wichtigsten Form  $\{1000\}$ , welche als äusserste negative Form anzusehen ist. Das Fehlen der Form  $\{1101\}$  steht mit dem Umstande in

1) Diese Zeitschr. 6, 120.

causalem Verbande, dass der Krystall zugleich positiv ist in Bezug auf die Axe [0124] und die fehlenden Formen die extremen positiven Formen in Bezug auf diese Axe sind.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von v. Zepharovich untersuchten Krystalle von Dinitrobrommethankalium  $CKBr(NO_2)_2$ <sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

0,7845 : 1 : 0,6649;  $\alpha = 77^\circ 15' 17''$ ,  $\beta = 117^\circ 3' 51''$ ,  $\gamma = 98^\circ 49' 24''$  und die beobachtete Combination:

H			D			O			C	
010, 001; $\bar{1}01, 110, 1\bar{1}0$ ; 111, $\bar{1}\bar{1}1, 1\bar{1}1$ ; $\bar{1}\bar{1}2$										
1	1		2	2	2	3	3	3	6	9
1	1		0,50	0,50	0,50	0,33	0,33	0,33	0,17	4,66

In diesem Falle ist:  $J = 6,0$ ,  $z = 14$ ,  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\beta = 63^\circ$ ,  $\gamma = 71^\circ$ .

Folglich:  $W = \frac{4,66}{6,0} \frac{\text{arc tang } 14}{90} \sin 88^\circ \sin 63^\circ \cos 19^\circ = 0,63$ .

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + p_2 : -p_1 - p_2 : 2p_1 + 2p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

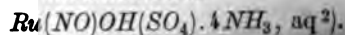
№. 46.	<i>H</i>			<i>D</i>					<i>A</i>	
	001, 100, 010; 110, 110, 011, 101, 011; 012									
	(001) (111) (111)			(010) (101)		(110) (110)		(112) (111)		
	1	1	1	2	2	2	2	2	5	9
	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	5,7

In diesem Falle ist:  $\alpha = 83^\circ$ ,  $\beta = 76^\circ$ ,  $\gamma = 57^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,7}{6,0} \frac{\text{arc tang } 14}{90} \sin 83^\circ \sin 76^\circ \cos 3^\circ = 0,88.$$

Aus dem Diagramm Fig. 46 ersieht man an diesem stark negativen hexagonaloiden Krystalle vom kubischen Typus, dass auch hier in dem grössten Oktanten die nebensächliche Form  $\{\bar{1}20\}$  erscheint.

Folgendes Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. Dufet untersuchten Krystalle von Nitrosorutheniumdiammoniumsulfat



Die angegebenen Constanten sind:

1,6304 : 1 : 1,2827;  $\alpha = 110^\circ 12'$ ,  $\beta = 111^\circ 31'$ ,  $\gamma = 93^\circ 24'$

und die beobachtete Combination:

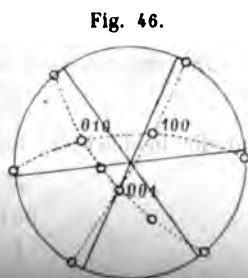


Fig. 46.

1) Diese Zeitschr. 11, 50.

2) Aus Bull. de la soc. minér. fr. 12.

Groth, Zeitschrift f. Kristallogr. XXXVIII.

<i>H</i>		<i>D</i>			<i>A</i>	<i>C</i>		$\mathfrak{A}$	
100, 004;		110, 110, 101;			201;	112, 112;		312	
1	1	2	2	2	5	6	6	14	9
1	1	0,50	0,50	0,50	0,20	0,17	0,17	0,07	4,11

Für diesen Fall ist:  $J = 6,0$  (Bogenfactor zu vernachlässigen),  $\alpha = 70^\circ$ ,  
 $\beta = 65^\circ$ ,  $\gamma = 117^\circ$ . Folglich:  $W = \frac{4,11}{6,0} \sin 70^\circ \sin 65^\circ \cos 27^\circ = 0,52$ .

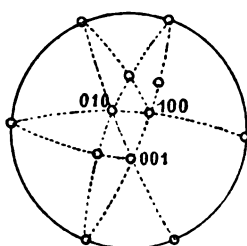
Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + p_2 : -2p_2 : p_1 + p_2 + p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 47.	<i>H</i>			<i>D</i>			<i>O</i>		<i>A</i>
	004, 010, 100;			011, 110, 101;			111, 111;		201
	(004) (112) (101)			(110) (110) (100)			(112) (312)		(201)
	1	1	1	2	2	2	3	3	5
	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,33	0,33	0,20
									5,36

Fig. 47.



In diesem Falle ist:  $\alpha = 85^\circ$ ,  $\beta = 87^\circ$ ,  $\gamma = 44^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,36}{6,0} \sin 85^\circ \sin 87^\circ \cos 46^\circ = 0,86.$$

Dieser Krystall (Diagramm Fig. 47) hat grosse Analogie mit dem vorigen. Ebenfalls sind in diesem stark negativen Krystalle positive Formen vertreten, wie  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  und sogar  $\{201\}$ , aber  $\{111\}$  fehlt als die extrem negative.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. Fletcher untersuchten Krystalle von  $\alpha$ -Methyl-ortho-oxyphenylcrotonsäure<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,863 : 1 : 1,252; \quad \beta = 64^\circ 54'$$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>		<i>D</i>		
004;		110, 101, 011		
1	2	1	1	2
1	2	2	2	2
1	1	0,5	0,5	1
				4,0

In diesem Falle haben wir:  $J = 5,0$ ,  $z = 6$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 65^\circ$ ,  $\gamma = 76^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{4,0}{5,0} \frac{\arctan 6}{90} \sin 90^\circ \sin 65^\circ \cos 44^\circ = 0,64.$$

<sup>1)</sup> Aus Journ. of the Chem. Soc. 1884, 89, 446; Ref. in dieser Zeitschr. 10, 616.



Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 + p_3 : p_1 - p_2 + p_3 : 2p_1$$

fasst man die Tabelle zusammen:

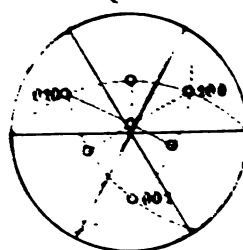
Nr. 48.	H		D		O	
	100(011), 001(101);		101(110), 110(001);		111(101)	
	2	1	2	1	1	7
	1	1	2	2	3	
	2	1	1	0,50	0,33	4,83

In diesem Falle ist:  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 82^\circ$ ,  $\gamma = 62^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,83}{5,0} \frac{\text{arc tang } 6}{90} \sin 90^\circ \sin 82^\circ \cos 2^\circ = 0,86.$$

In diesem stark positiven hexagonaloiden Krystalle (Diagramm Fig. 48) sind die extremen positiven Formen der Zone [111] vollständig abwesend; dagegen die extrem negative Form {111} ist da.

Fig. 48.



Folgendes Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Henniges untersuchten Krystalle von Tribrommesitylen<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,5798 : 1 : 0,4942; \quad \alpha = 83^\circ 19\frac{1}{2}', \quad \beta = 111^\circ 58', \quad \gamma = 90^\circ 10'$$

und die beobachtete Combination:

H		D		O	
001, 010;		110, 110;		111, 111	
1	1	2	2	3	3
1	1	0,50	0,50	0,33	0,33
					3,66

In diesem Falle ist:  $J = 4,5$ ,  $z = 1$ ,  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\beta = 65^\circ$ ,  $\gamma = 57^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{3,66}{4,5} \frac{\text{arc tang } 1}{90} \sin 88^\circ \sin 65^\circ \cos 33^\circ = 0,52.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 + 2p_3 : -p_1 + p_2 : -p_1 - p_2$$

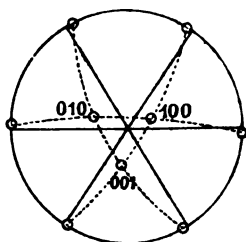
fasst man folgende Tabelle zusammen:

Nr. 49.	H			D		
	100(001), 001(111), 010(111);			101(110), 110(110), 011(010)		
	1	1	1	2	2	2
	1	1	1	0,50	0,50	0,50
						4,50

<sup>1)</sup> Aus Inauguraldissertation »Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen«, Göttingen 1884; Ref. in dieser Zeitschr. 7. 524.

Man sieht, dass die Formenentwicklung ideell ist, also der respective Factor verschwindet. Ausserdem  $\alpha = 84^\circ$ ,  $\beta = 84^\circ$ ,  $\gamma = 64^\circ$ . Folglich:

Fig. 49.



$$W = \frac{\text{arc tang } \frac{1}{2}}{90} \sin 84^\circ \sin 84^\circ \cos 4^\circ = 0,83.$$

Verhältnissmässig geringer Werth wird von dem Bogenfactor bedingt, und dies hängt von der schwachen Formenentwicklung ab. Aus dem Diagramm Fig. 49 ersieht man einen dem hexagonalen sehr nahe stehenden Krystall von kubischem Typus. Die negative Natur äussert sich in der vollen Entwicklung der verticalen Zone und in der Abwesenheit der Hauptform  $\{111\}$ .

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. Le Royer untersuchten Krystalle von Oxynaphtoësäuremethyläther  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} OH \\ CO_2CH_3 \end{smallmatrix}^1$ .

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,0654 : 1 : 1,6091; \quad \alpha = 108^\circ 26', \quad \beta = 98^\circ 24', \quad \gamma = 102^\circ 36'$$

und die beobachtete Combination:

Nr. 50.	H			D					O		A	
	100,	010,	001;	101,	101,	011,	110,	110;	111,	111;	012	
	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	5	11
	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,33	0,33	0,20	6,36

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_3 : -p_2 : -p_1 : -p_2 : -p_1$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H.				D					A		
1000,	0011,	0110,	0101;	1011,	1011,	1110,	1101,	1101,	0121;	2101	
(001)	(100)	(010)	(110)	(101)	(101)	(011)	(111)	(111)	(110)	(012)	
$\frac{1}{2}$	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	11
1	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,33	0,25	7,08

Bei früherer Aufstellung haben wir für  $J = 6,66$ ,  $\alpha = 74^\circ$ ,  $\beta = 68^\circ$ ,  $\gamma = 97^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{6,36}{6,66} \sin 74^\circ \sin 68^\circ \cos 7^\circ = 0,85.$$

Bei neuer Aufstellung ist  $J = 7,33$ ,  $\alpha = 84^\circ$ ,  $\beta = 68^\circ$ ,  $\gamma = 74^\circ$ .

<sup>1)</sup> Aus Arch. d. sc. phys. et nat. Genève 1889, 21, 33; Ref. in dieser Zeitschr. 20, 264. Betreffs der chemischen Formel wurde von dem Referenten Herrn Muthmann darauf hingewiesen, dass in der Originalarbeit ein Versehen sich eingeschlichen zu haben scheine. Leider sind in den Winkelmessungen noch wesentliche Fehler vorhanden, so dass die Zusammensetzung des Diagramms nicht ganz sicher ist.

Folglich:  $W = \frac{7,08}{7,33} \sin 84^\circ \sin 68^\circ \cos 44^\circ = 0,87.$

Hier liegt uns also ein solcher Ausnahmefall vor, dass sogar die Formel (3) die endgültige Antwort auf die Frage der richtigen Aufstellung zu geben vermisst. Der Unterschied in dem Sicherheitsgrade ist so gering, dass fast mit demselben Grunde die eine wie die andere Aufstellung als die richtige anerkannt werden kann, und dabei die absolute Grösse der Wahrscheinlichkeit für die beiden ziemlich gross ist.

In dem Diagramm Fig. 50 sind die beiden Aufstellungen in gegenseitiger Beziehung demonstriert.

Um die Besprechung der Fälle abzuschliessen, in welchen durch die von den Autoren gewählte Stellung die Axen durch grosse Anorthosität sich auszeichnen, erwähne ich noch solche Fälle, in welchen ein endgültiger Beschluss mir unmöglich erschien, und zwar aus verschiedenen Rücksichten.

Einerseits war die Combination zu schwach entwickelt. Als Beispiel können die von Herrn Fock untersuchten Krystalle von Terpenylsäure-äthyläther<sup>1)</sup> dienen.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,0512 : 1 : 0,3805; \quad \beta = 50^\circ 58'$$

und die beobachtete Combination: 040, 440 und 044.

Nun kann man sich natürlich verschiedene Aufstellungen denken, in welchen diese grosse Anorthosität beseitigt würde; z. B. ersetzt man (040) durch (004), (440) durch (044), (044) durch (444), so erhält man für die Anorthosität nur die Grösse  $17^\circ$ ; aber für sämtliche Aufstellungen würde die Wahrscheinlichkeit zu gering sein.

Als Beispiel anderer Art kann man die von Herrn Lenk untersuchten Krystalle von  $\gamma$ -Methyläthylbromparaconsäure<sup>2)</sup> nehmen.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,8275 : 1 : 1,5087; \quad \beta = 138^\circ 47'$$

und die beobachtete Combination:

$H$	$D$	$AC$
004, 400, 040; 110, 404; 224		
(404) (400) (040) (110) (004) (123)		

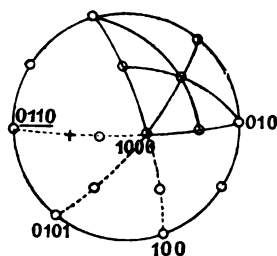
Bringt man die Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 : p_3 : -$$

1) Diese Zeitschr. 7, 590.

2) Ebenfalls 26, 1.

Fig. 50.



zur Anwendung, so erhält man die in Klammern untergeschriebenen neuen Indices, welche, wie es ganz augenscheinlich ist, keineswegs niedrigerem Werthe der Aufstellung entsprechen und dabei die Anorthosität fast vollständig beseitigen, indem jetzt der Winkel  $(400):(004)$  gleich  $80^\circ$  ist. Leider aber verwirren die Winkelangaben des Verfassers durch Widersprüche, so dass keine Sicherheit bei dem Zusammenfassen des Diagramms bestehen kann.

Jedenfalls ist aus allen vorangehenden Beispielen der Schluss zu ziehen, dass, wenn eine Aufstellung mit grosser Anorthosität verbunden ist, fast ausnahmsweise solche für unrichtig zu halten, wenigstens dieselbe mit besonderer Aufmerksamkeit einer Prüfung zu unterziehen ist.

Aus allem mir zu Gebote stehenden Material erwies sich als grösster, ganz ausnahmsweise vorkommender Grad der Anorthosität derjenige des Beispiels Nr. 29 der Krystalle des Mononitropyrilmethylketon (S. 354). In diesem Falle erreicht die Anorthosität die Grösse des Winkels  $26^\circ$ , und gerade in allen eben besprochenen Fällen, bis auf die drei letzten, wurde die Anorthosität höher angegeben.

Speciell das letzte Beispiel, ebenso wie das der Feldspäthe, hat uns gelehrt, dass in dem Begriffe der richtigen Aufstellung nicht allein die Indices in Betracht kommen, sondern auch die Zugehörigkeit entweder zu den tetragonaloiden oder zu den hexagonaloiden Krystallen. Ohne die beiden letzten Begriffe ist also die richtige Aufstellung undenkbar und verliert sogar ihren Sinn. Und das ist leicht verständlich: der Begriff der richtigen Aufstellung ruht auf dem hier zu Grunde stehenden Gesetze, und das Wesen dieses Gesetzes besteht gerade darin, dass alle Krystalle entweder tetragonaloid oder hexagonaloid sind.

Wie erwähnt, giebt es Autoren, welche der Anorthosität keinen Werth zuertheilen, aber sehr bemüht sind, die möglichst einfachsten Indices aufzusuchen. Nun kann es, bei ungenügender Formenentwicklung, vorkommen, dass die auf diese Weise ausgesuchte Aufstellung sogar einfachere Indices aufweist, als die richtige Aufstellung. Ich will zwei Beispiele anführen aus den Krystallen beider Hälften des Krystallreiches.

Unter den tetragonaloiden gehören hierzu die von Sadebeck untersuchten Krystalle von Salicylsäure<sup>1)</sup>.

Fast in vollständiger Uebereinstimmung mit Marignac giebt Derselbe die Constanten:

$$1,3619 : 1 : 0,4367; \quad \beta = 49^\circ 5'$$

und die beobachtete Combination:

<sup>1)</sup> Aus Wiedemann's Ann. Phys. Chem. N. F. 5, 574; Ref. in dieser Zeitschrift 5, 639.

<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>	<i>A</i>	
004, 400; 440, 044; $\bar{4}44$ ; $\bar{2}04$						
4	4	2	2	2	4	9
4	4	2	2	3	5	
4	4	4	4	0,66	0,20	4,86

Die Grösse der Anorthosität kann jetzt als Hinweis auf die Unrichtigkeit der Aufstellung dienen.

Für diesen Fall ist  $J = 6,0$  (der Bogenfactor ist zu vernachlässigen),  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 49^\circ$ ,  $\gamma = 94^\circ$ . Also:

$$W = \frac{4,86}{6,0} \sin 90^\circ \sin 49^\circ \cos 4^\circ = 0,64.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 + 2p_3 : p_1 - p_2 + 2p_3 : 2p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

Nr. 54.

<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>	<i>A</i>	
400, 004; 440, 404; 444; 342						
(440) ( $\bar{2}04$ ) (400) ( $\bar{4}44$ ) (004) (044)						
2	4	4	2	4	2	9
4	4	2	2	3	44	
2	4	0,50	4	0,33	0,44	4,97

Jetzt haben wir  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 89^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Also:

$$W = \frac{4,97^\circ}{6,0^\circ} = 0,83.$$

Der Krystall (Diagramm Fig. 54) ist als pseudotetragonal aufzufassen.

Das zweite Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Sugiura und Baker untersuchten Krystalle der braunen Modification des Magnesiumvanadats  $3MgO \cdot 5V_2O_5 \cdot 28aq^1$ .

Die angegebenen Constanten sind:

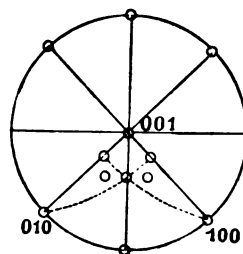
$$0,997 : 4 : 4,009; \quad \alpha = 89^\circ 24', \quad \beta = 104^\circ 20', \\ \gamma = 82^\circ 22'$$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>			<i>D</i>		<i>O</i>	<i>A</i>				
040, 400, 004;			440, 404;		444;	240, 240, 042, 042				
4	4	4	2	2	3	5	5	5	5	40
4	4	4	0,50	0,50	0,33	0,20	0,20	0,20	0,20	5,43

In diesem Falle ist  $\alpha = 98^\circ$ ,  $\beta = 75^\circ$ ,  $\gamma = 94^\circ$ ,  $J = 6,93$ .

Fig. 54.



1) Aus Journ. of the Chem. Soc. 1879; Ref. in dieser Zeitschr. 8, 640.

Man findet lauter Zahlen, welche eine ganz richtige Aufstellung erwarten lassen.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 - 2p_2 + p_3 : -2p_1 : p_1 + 2p_2 + p_3$$

fast man die Tabelle zusammen:

Nr. 52.	H			D			O	C	X	
	001, 100, 010;	101, 011, 110, 101;	111; 121; 123							
	(012) (012) (101)	(010) (210) (210)	(001) (111) (100) (110)							
	1	1	1	2	2	2	2	3	6	14
	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,33	0,17	0,07
										5,57

Man bemerkt, dass trotz des Erscheinens von Flächen mit höherem Parameter der Werth der Aufstellung zugenommen hat. Nun berücksichtigen wir noch andere Factoren (der Bogenfactor fällt natürlich weg).

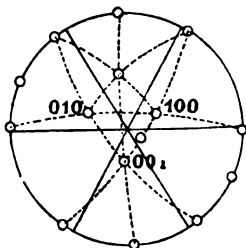
Für die alte Aufstellung:

$$W = \frac{5,43}{6,33} \sin 82^\circ \sin 75^\circ \cos 4^\circ = 0,77$$

und für die neue Aufstellung:

$$W = \frac{5,57}{6,33} \sin 84^\circ \sin 82^\circ \cos 11^\circ = 0,85.$$

Fig. 52.



Uebrigens wird die Richtigkeit der letzten Aufstellung ganz anschaulich bei Zusammenfassung des Diagramms (Fig. 52).

Der Krystall erscheint als ein stark negativer hexagonalöider Krystall von kubischem Typus. Dementsprechend kommt die wichtigste Complexfläche (111), als extrem negative, nicht zum Vorschein, und im Gegentheil ist die Zone [111] stark entwickelt, auch erscheint noch die positive Form {111}.

Jetzt wende ich mich solchen Beispielen zu, bei welchen die frühere Aufstellung weder durch Complicirtheit der Indices, noch durch grosse Anorthosität ausgezeichnet ist und trotzdem sich als unrichtig erweist.

In erster Linie gehören hierher stets unrichtig gedeutete Krystalle des hypohehexagonalen Typus.

Als erstes Beispiel erwähne ich die von Herrn Topsøe untersuchten, aus Häringslake dargestellten Krystalle, deren chemische Zusammensetzung noch problematisch bleibt<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:  $2,5168 : 1 : 3,3938$ ;  $\beta = 71^\circ 24\frac{1}{2}'$  und die beobachtete Combination:

<sup>1)</sup> Aus Öfversigt o. d. k. Vidensk. Selsk. Förh. 1882; Ref. in dieser Zeitschr. 8, 282 (wahrscheinlich ist es Aethylamin-Goldchlorid. P. Gr.).

H			D			C		
004, 400;			404, 40 $\bar{4}$ , 440;			44 $\bar{2}$ , 442		
4	4		4	4	2	2	2	40
4	4		2	2	2	6	6	
4	4		0,50	0,50	1	0,33	0,33	4,66

In diesem Falle ist  $J = 6,33$ ,  $\alpha = 40$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 74^\circ$ ,  $\gamma = 135^\circ$ .

Folglich:  $W = \frac{4,66}{6,33} \frac{\text{arc tang } 40}{90} \sin 90^\circ \sin 74^\circ \cos 45^\circ = 0,43$ .

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : p_1 + p_2 : 2p_2 : -p_1 + p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 53.

H				D			
4000, 040 $\bar{4}$ , 0440;				440 $\bar{4}$ , 440 $\bar{4}$ , 4410, 4440			
(004)	(400)	(440)	(404)	(40 $\bar{4}$ )	(44 $\bar{2}$ )	(442)	
4	4	2	4	4	2	2	40
4	4	4	4	4	4	4	
4	4	2	0,5	0,5	4	4	7,0

Die Flächenentwicklung erscheint ideell.

In diesem Falle ist  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 74^\circ$ ,  $\gamma = 56^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{\text{arc tang } 40}{90} \sin 90^\circ \sin 74^\circ \cos 4^\circ = 0,88.$$

Dank der unrichtigen Deutung des Typus in der früheren Aufstellung ist jetzt die Wahrscheinlichkeit mehr als verdoppelt; die frühere ist als absolut unwahrscheinliche, die neue als fast absolut sichere zu betrachten, und dies trotz der ziemlich bedeutenden Anorthosität, wie aus dem Diagramm Fig. 53 ersichtlich ist.

Als zweites Beispiel wähle ich die von Herrn Brugnatelli untersuchten Krystalle von Oxydimethylnaphtol<sup>1)</sup>.

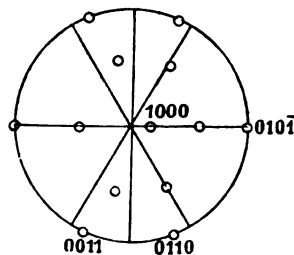
Die angegebenen Constanten sind:

$$0,8797 : 1 : 0,7877; \quad \alpha = 90^\circ 48', \quad \beta = 98^\circ 22', \quad \gamma = 54^\circ 34'$$

und die beobachtete Combination:

H			D			O		
400, 004, 040;			440, 044;			44 $\bar{4}$		
4	4	4	2	2	3	6		
4	4	4	0,50	0,50	0,33	4,33		

Fig. 53.



<sup>1)</sup> Aus Memoire delle R. Acad. dei Lincei, 1898, 2, 96; Ref. in dieser Zeitschr. 82, 508.

In diesem Falle ist  $J = 4,5$ ,  $z = 8$ ,  $\alpha = 126^\circ$ ,  $\beta = 80^\circ$ ,  $\gamma = 77^\circ$ .

Folglich:  $W = \frac{4,33}{4,5} \frac{\text{arc tang } 8}{90} \sin 54^\circ \sin 80^\circ \cos 13^\circ = 0,70$ .

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : p_1 : p_2 : -p_1 + p_2$$

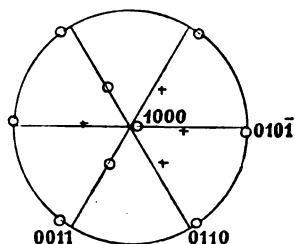
fasst man die Tabelle zusammen:

H				D		
1000(004),	0101(100),	0011(010),	0110(110);	1011(011),	1110(111)	
$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	1	6
1	1	1	1	0,50	0,50	5,0

Die Entwicklung erweist sich wieder ideell. Nun haben wir noch  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 80^\circ$ ,  $\gamma = 71^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{\text{arc tang } 8}{90} \sin 89^\circ \sin 80^\circ \cos 11^\circ = 0,89.$$

Fig. 54.



Trotz der geringen Entwicklung des Complexes ist aber die Wahrscheinlichkeit der gegebenen neuen Aufstellung dieses den hexagonalen nahestehenden Krystalles (Diagramm Fig. 54) sehr hoch.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Fock untersuchten Krystalle des vanadinsauren Baryum<sup>1)</sup>  $Ba_2V_{10}O_{28}$ , 19 aq.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,7805 : 1 : 0,9528; \quad \alpha = 116^\circ 53', \quad \beta = 122^\circ 13', \quad \gamma = 71^\circ 9'$$

und die beobachtete Combination:

H				D			O	A
100, 010, 001;	110, 011, 101;	111; 011, 101						
1	1	1	2	2	2	3	5	9
1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,33	0,20	0,20

In diesem Falle ist  $J = 6,0$  (Bogenfactor zu vernachlässigen),  $\alpha = 84^\circ$ ,  $\beta = 52^\circ$ ,  $\gamma = 79^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,23}{6,0} \sin 84^\circ \sin 52^\circ \cos 11^\circ = 0,67.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_2 - p_3 : p_1 + p_3 : p_3 : -p_1$$

fast man die Tabelle zusammen:

H				D				O
1000, 0101, 0110, 0011;	1110, 1101, 1110, 1011;	1112						
(010) (100) (011) (111)	(001) (110) (011) (101)	(111)						
$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	1	1	1	3
1	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,25

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 17, 5.



Dieser Fall ist besonders dadurch interessant, dass sich diese Aufstellung auf einem Versehen in dem Diagramm beruhend erwies, infolge welcher die Anorthosität ziemlich gering erschien. In der That ist bei dieser Aufstellung der Winkel  $[400] : (100) = 27^\circ$ , und somit hätte die Anorthositätsgrösse alles übertroffen, was bisher gefunden wurde. Dieser Umstand gab Veranlassung zu neuer Revision, welche die Unrichtigkeit klar gestellt hat. Unter Anwendung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : p_1 + p_3 : p_2 + p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 55.	<i>H</i>			<i>D</i>			<i>O</i>			
	100, 010, 001;			011, 110, 101;			111, 111, 111			
	(111) (100) (010)			(110) (011) (101)			(001) (021) (201)			
	1	1	1	2	2	2	3	3	3	
	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,33	0,33	0,33	5,49

In diesem Falle ist:  $\alpha = 85^\circ$ ,  $\beta = 83^\circ$ ,  $\gamma = 69^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,49}{6,0} \sin 85^\circ \sin 83^\circ \cos 9^\circ = 0,86. \text{ Der Krystall ist ein stark}$$

positiver hexagonalölder vom kubischen Typus (Fig. 55).

Folgendes Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. Ditscheiner untersuchten Krystalle des sauren Zinkphosphats  $H_4ZnP_2O_8$ , 2 aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,6224 : 1 : 0,7104; \alpha = 92^\circ 38', \beta = 107^\circ 32', \gamma = 69^\circ 32'$$

und die beobachtete Combination:

	<i>H</i>			<i>D</i>			<i>O</i>			<i>A</i>
	100, 010, 001;			101;			111, 111, 111, 111;			120
	1	1	1	2	3	3	3	3	5	9
	1	1	1	0,50	0,33	0,33	0,33	0,33	0,20	5,02

In diesem Falle ist  $J = 6,0$ ,  $z = 12$ ,  $\alpha = 110^\circ$ ,  $\beta = 73^\circ$ ,  $\gamma = 62^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{5,02}{6,0} \frac{\arctan 12}{90} \sin 70^\circ \sin 73^\circ \cos 28^\circ = 0,64.$$

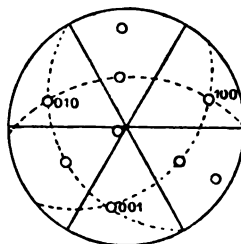
Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 - p_3 : -p_1 + p_2 : p_2 - p_3 : p_1 - p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

<sup>1)</sup> Aus Sitzungsber. d. k. k. Akad. in Wien 1879, 79 (2), 650; Ref. in dieser Zeitschrift 5, 653.

Fig. 55.

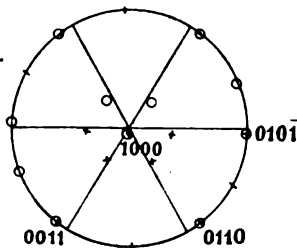


Nr. 56.				H				D				O	
				1000, 0110, 0101, 0011;	1101, 1011, 1110, 0112;	1121							
				(111) (010) (111) (111)	(100) (001) (111) (101)	(120)							
				$\frac{3}{4}$ 1 1 1	1 1 1 1	3 3						9	
				1 1 1 1	0,50 0,50 0,50 0,33	0,25						6,08	

In diesem Falle hat man  $J = 6,5$ ,  $\alpha = 85^\circ$ ,  $\beta = 85^\circ$ ,  $\gamma = 73^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{6,08}{6,5} \frac{\text{arc tang } 12}{90} \sin 85^\circ \sin 85^\circ \cos 13^\circ = 0,93.$$

Fig. 56.



Der den hexagonalen nahestehende Kristall (Diagramm Fig. 56) weist nur in dem Sinne eine Abweichung von der ideellen Entwicklung auf, dass die vertikale Zone specieller zur Entwicklung gekommen ist, was mit der negativen Natur des Kristalles am besten übereinstimmt.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von von Zepharovich untersuchten Kristalle von Pyridinchloroplatinat<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,5726 : 1 : 0,9842; \alpha = 88^\circ 24', \beta = 96^\circ 7' 18'', \gamma = 95^\circ 6' 54''$$

und die beobachtete Combination:

H				D				O				A	
100, 004; 110, 110; 111, 111, 111; 201													
1 1 2 2				3 3 3 5				8					
1 1 0,50 0,50				0,33 0,33 0,33 0,20				4,19					

In diesem Falle ist  $J = 5,5$ ;  $\alpha = 85^\circ$ ,  $\beta = 84^\circ$ ,  $\gamma = 115^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{4,19}{5,5} \frac{\text{arc tang } 10}{90} \sin 85^\circ \sin 84^\circ \cos 25^\circ = 0,64.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -2p_3 : p_1 - p_2 : p_1 + p_2 : 2p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 57.				H				D					
				1000, 0110, 0011, 0101;	1110, 1011, 1101, 1011								
				(001) (100) (110) (110)	(201) (111) (111) (111)								
				$\frac{3}{4}$ 1 1 1	1 1 1 1	8							
				1 1 1 1	0,50 0,50 0,50 0,50	6,0							

Die Entwicklung ist also die ideelle. Ausserdem haben wir  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\beta = 84^\circ$ ,  $\gamma = 54^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{\text{arc tang } 10}{90} \sin 88^\circ \sin 84^\circ \cos 6^\circ = 0,93.$$

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 11, 377.

Der Krystall steht den echten hexagonalen Krystallen sehr nahe (Diagramm Fig. 57).

Folgendes Beispiel bezieht sich auf die in derselben Arbeit wie Nr. 53 von Herrn Topsøe untersuchten Krystalle von Tetraäthylammoniumquecksilberchlorid  $N(C_2H_5)_4ClHgCl_2$  1).

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,6256 : 1 : 0,4946; \quad \alpha = 94^\circ 43', \quad \beta = 93^\circ 27\frac{1}{2}', \quad \gamma = 90^\circ 54\frac{1}{2}'$$

und die beobachtete Combination:

H				D		O		A	
010, 100, 004;	110, 110;	111, 111;	021						
1	1	1	2	2	3	3	5	8	
1	1	1	0,50	0,50	0,33	0,33	0,20	4,86	

In diesem Falle ist  $J = 5,5$ ;  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\beta = 86^\circ$ ,  $\gamma = 55^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{4,86}{5,5} \frac{\arctan 8}{90} \sin 88^\circ \sin 86^\circ \cos 55^\circ = 0,66.$$

Fig. 57.

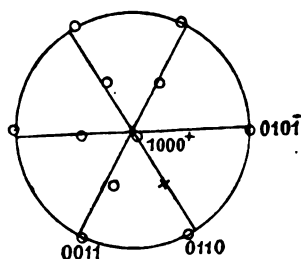
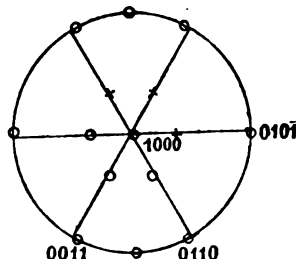


Fig. 58.



Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_3 : p_1 + p_2 : 2p_1 : p_1 - p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 58.

H				D			
1000, 0101, 0110, 0041;	1110, 1011, 1101, 0121						
(004) (010) (110) (110)	(111) (111) (021) (100)						
1	1	1	1	1	1	1	3
1	1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,33

In diesem Falle haben wir  $J = 6,0$ ;  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\beta = 86^\circ$ ,  $\gamma = 55^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{5,83}{6,0} \frac{\arctan 8}{90} \sin 88^\circ \sin 86^\circ \cos 55^\circ = 0,89.$$

In diesem, den hexagonalen nahe stehenden, negativen Krystalle (Diagramm Fig. 58) sieht man die positive Form  $\{0121\}$  früher erscheinen, als die wichtigsten Complexflächen vollständige Entwicklung erhielten.

1) Diese Zeitschr. 8, 270.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Bertram untersuchten Krystalle von Benzhydroxamsäureäthyläther<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,6104 : 1 : 0,8516; \alpha = 85^\circ 32', \beta = 109^\circ 32', \gamma = 100^\circ 32'$$

und die beobachtete Combination:

H			D	A		B	
100, 040, 004;			011;	120, 102;	122		
4	4	4	2	5	5	9	7
1			0,50	0,20	0,20	0,44	4,04

In diesem Falle ist  $J = 5,0$ ,  $z = 8$ ;  $\alpha = 84^\circ$ ,  $\beta = 74^\circ$ ,  $\gamma = 105^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{4}{5} \frac{\text{arc tang } 8}{90} \sin 84^\circ \sin 74^\circ \cos 105^\circ = 0,67.$$

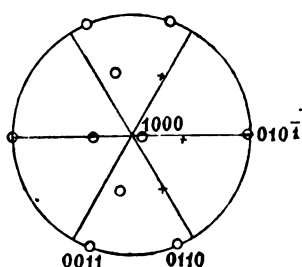
Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_2 : -2p_1 : p_3 : 2p_1 + p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H				D			
1000, 0104, 0044, 0110;				1104, 1110, 1044			
(040) (400) (004) (102)				(120) (122) (011)			
4	4	4	4	4	4	4	7
1				0,50	0,50	0,50	5,50

Fig. 59.



Die Entwicklung ist die ideelle. Ausserdem haben wir:  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\beta = 80^\circ$ ,  $\gamma = 43^\circ$ .

Folglich:

$$W = \frac{\text{arc tang } 8}{90} \sin 88^\circ \sin 80^\circ \cos 47^\circ = 0,87.$$

Der Krystall steht einem hexagonalen ziemlich nahe (Diagramm Fig. 59).

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Groth untersuchten Krystalle von essigsaurem Baryum  $(C_2H_3O_2)_2Ba$ ,  $aq^2$ .

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,9394 : 1 : 0,6522; \alpha = 74^\circ 46', \beta = 107^\circ 31', \gamma = 109^\circ 40'$$

und die beobachtete Combination:

<sup>1)</sup> Aus Inaugural-Disserdation »Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen«, Göttingen 1882; Ref. in dieser Zeitschr. 9, 303.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 5, 843. Die Messungen wurden von Hrn. Shadwell ausgeführt.

H			D		A		C	
100, 010, 004;			110, 011;		210, 120;		112	
1	1	1	2	2	5	5	6	8
1	1	1	0,50	0,50	0,20	0,20	0,17	4,57

In diesem Falle ist  $J = 5,5$ ;  $\alpha = 74^\circ$ ,  $\beta = 68^\circ$ ,  $\gamma = 88^\circ$  (der Bogenfactor ist zu vernachlässigen). Folglich:

$$W = \frac{4,57}{5,5} \sin 74^\circ \sin 68^\circ \cos 2^\circ = 0,74.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : -2p_2 + p_3 : 2p_1 + p_3 : 2p_1 + 2p_2$$

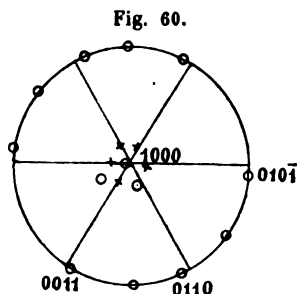
fasst man die Tabelle zusammen:

H				D			O	
1000, 0011, 0101, 0110;				1110, 0121, 0211;			1112	
(112)	(100)	(010)	(110)	(004)	(210)	(120)	(011)	
$\frac{1}{2}$	1	1	1	4	3	3	3	8
1	1	1	1	0,50	0,33	0,33	0,25	5,44

In diesem Falle ist  $J = 5,5$ ,  $\alpha = 79^\circ$ ,  $\beta = 85^\circ$ ,  $\gamma = 50^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,44}{5,5} \sin 79^\circ \sin 85^\circ \cos 10^\circ = 0,95.$$

In diesem Falle entsteht die kleinste Differenz zwischen früherer und neuer Aufstellung, welche bis jetzt gefunden war<sup>1)</sup>, doch ist dieselbe so wesentlich, dass kaum zu zweifeln ist, welcher Aufstellung der Vorzug zukommt. Natürlich ist dieselbe von der schwachen Formenentwicklung und zugleich von der Unregelmässigkeit derselben bedingt worden. Die letztere stimmt aber ausgezeichnet mit der höchst negativen Natur dieses den hexagonalen ziemlich nahe stehenden Krystalles (Diagramm Fig. 60) überein. Wie vorauszusehen war, ist besonders die Hauptzone entwickelt, und die Form {112} erscheint früher, als die Hauptformen des Complexes.



Unter hexagonaloiden Krystallen von kubischem Typus erwähne ich folgende hierzu gehörende Beispiele.

Als erstes nehme ich die von Herrn Fock untersuchten Krystalle von Chlor- $\beta$ -methylnaphtalin-tetrachlorid<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Abgesehen von Beispiel 50, wo die richtige Aufstellung unter Frage steht.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 19, 288.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,3649 : 1 : 0,8914; \quad \beta = 64^{\circ} 43'$$

und die beobachtete Combination:

H		D		C	
004, 100;		110, 101, 104;		112	
1	1	2	1	1	2
1	1	2	2	2	6
1		1	0,50	0,50	0,33
					4,33

In diesem Falle ist  $J = 5,5$ ,  $z = 11$ ,  $\alpha = 90^{\circ}$ ,  $\beta = 65^{\circ}$ ,  $\gamma = 107^{\circ}$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{4,33}{5,5} \frac{\text{arc tang } 11}{90} \sin 90^{\circ} \sin 65^{\circ} \cos 17^{\circ} = 0,64.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -p_1 + p_2 : -p_1 - p_2 : p_3$$

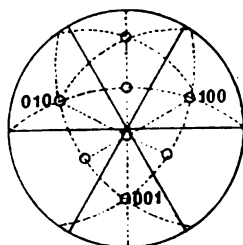
fasst man die Tabelle zusammen:

H		D		O	
004 (004), 010 (110);		110 (100), 101 (112);		111 (101), 111 (101)	
1	2	1	2	1	1
1	1	2	2	3	3
1	2	0,50	1	0,33	0,33
					5,16

In diesem Falle ist  $\alpha = 90^{\circ}$ ,  $\beta = 80^{\circ}$ ,  $\gamma = 66^{\circ}$ . Folglich:

$$W = \frac{5,16}{5,5} \frac{\text{arc tang } 11}{90} \sin 90^{\circ} \sin 80^{\circ} \cos 6^{\circ} = 0,87.$$

Fig. 61.



Der Krystall steht den hexagonalen ziemlich nahe (Diagramm Fig. 61) und ist stark positiv. Dementsprechend fehlen die extrem positiven Formen der Hauptzone.

Das folgende, dem vorigen sehr analoge Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Duparc und Le Royer untersuchten Krystalle von Tetrachloracetoncyanhydrin  $\text{Cl}_2\text{HC} > \text{C} < \text{OH}^1$ .

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,83004 : 1 : 0,68929; \quad \beta = 105^{\circ} 22'$$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>	<i>D</i>		<i>A</i>	<i>B</i>	
004; 110, 101;	021;		221		
1	2	1	2	2	8
1	2	2	5	9	
1	1	0,50	0,40	0,22	3,12

<sup>1)</sup> Aus Arch. d. Sc. phys. et nat. Genève **21**, 348; Ref. in dieser Zeitschr. **20**, 267.

In diesem Falle ist  $J = 5,5$  ( $z = 17$ ; demgemäss ist der Bogenfactor zu vernachlässigen),  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 105^\circ$ ,  $\gamma = 115^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{3,12}{5,5} \sin 90^\circ \sin 75^\circ \cos 25^\circ = 0,50.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_2 + 2p_3 : -p_2 + 2p_3 : -2p_1$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 62. II		D		O	C	
100 (024);	410 (004);	404 ( $\bar{2}24$ );	411 ( $\bar{1}04$ );	412 ( $\bar{1}10$ )		
2	1	2	1	2		8
1	2	2	3	6		
2	0,50	1	0,33	0,33		4,16

In diesem Falle ist  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 86^\circ$ ,  $\gamma = 63^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,16}{5,5} \sin 90^\circ \sin 86^\circ \cos 3^\circ = 0,75.$$

Der Vergleich dieses Krystalles (Diagramm Fig. 62) mit dem vorigen weist auf grosse Aehnlichkeit hin; auch hier fehlen die Flächen der Hauptzone. Merkwürdig erscheint aber das Fehlen einer so wichtigen Form des Complexes wie {001}.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn Fock untersuchten Krystalle von aconsaurem Natrium  $C_5H_3O_4Na$ , 3 aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,5380 : 1 : 0,6985; \alpha = 103^\circ 6', \beta = 104^\circ 27', \gamma = 84^\circ 49'$$

und die beobachtete Combination:

H			D			C
010, 100, 004;			110, $\bar{1}\bar{1}0$ , $0\bar{1}1$ ;			$\bar{1}\bar{1}2$
1	1	1	2	2	2	6
1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,17
						4,67

In diesem Falle ist  $J = 5,0$ ,  $z = 7$ ,  $\alpha = 92^\circ$ ,  $\beta = 72^\circ$ ,  $\gamma = 56^\circ$ .

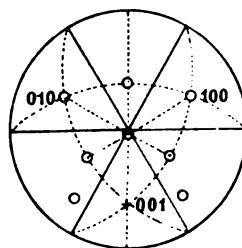
$$\text{Folglich: } W = \frac{4,67}{5,0} \frac{\text{arc tang } 7}{90} \sin 88^\circ \sin 72^\circ \cos 34^\circ = 0,67.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 + p_3 : p_1 - p_2 : -2p_1$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Fig. 62.



1) Diese Zeitschr. 7, 60.

Nr. 63.

<i>H</i>			<i>D</i>			<i>C</i>	
100, 010, 001; 110, 101, 011; 112			(010) (110) (110) (100)				
1	1	1	2	2	2	6	7
1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,17	4,67

Der Werth der Aufstellung ist somit absolut derselbe. Ausserdem haben wir:  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\beta = 85^\circ$ ,  $\gamma = 56^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,67}{5,0} \frac{\text{arc tang } 7}{90} \sin 88^\circ \sin 85^\circ \cos 4^\circ = 0,84.$$

Die Wahrscheinlichkeit ist jedoch erheblich gesteigert.

Der blosse Anblick des Diagramms (Fig. 63) dieses Krystalles hätte nichts Anderes erwarten lassen, da ein wirklich den hexagonalen nahe stehender Krystall vorliegt, und zwar ein sehr stark negativer; dementsprechend ist das Erscheinen der Form  $\{112\}$  ganz begreiflich und steht in causalem Zusammenhange mit den negativen Eigenschaften des Krystalles.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Schrauf untersuchten Krystalle von Diäthylparaphenyldiamin<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,94 : 1 : 1,58;$$

$$(100) : (010) = 92^\circ 5', (010) : (001) = 82^\circ 30', (100) : (001) = 86^\circ 30'$$

und die beobachtete Combination in der Form von dünnen Täfelchen ist:

<i>H</i>		<i>O</i>	<i>Aa</i>	<i>Ab</i>
100, 010; 111; 103; 133				
1	1	3	10	19
1	1	0,33	0,10	0,05
				2,48

In diesem Falle ist  $J = 4,0$ ,  $z = 7$ ,  $\alpha = 92^\circ$ ,  $\beta = 82^\circ$ ,  $\gamma = 82^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{2,48}{4,0} \frac{\text{arc tang } 7}{90} \sin 88^\circ \sin 82^\circ \cos 8^\circ = 0,55.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = -2p_2 + 2p_3 : 2p_2 + 2p_3 : 3p_1 + p_3$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

Nr. 64.

<i>H</i>			<i>D</i>		
001(100), 100(133); 110(103), 011(111), 110(010)					
1	1		2	2	2
1	1		0,50	0,50	0,50
					3,50

<sup>1)</sup> Aus Ber. d. d. chem. Ges. 1883, 16, 4445; Ref. in dieser Zeitschr. 11, 405.

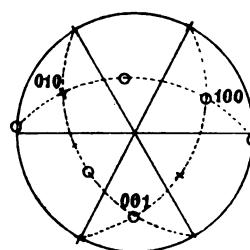


In diesem Falle haben wir  $\alpha = 81^\circ$ ,  $\beta = 77^\circ$ ,  $\gamma = 64^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{3,5}{4,0} \frac{\arctan 7}{90} \sin 81^\circ \sin 77^\circ \cos 4^\circ = 0,77.$$

Trotz verhältnissmässig schwachem Ausdrucke der Wahrscheinlichkeit kann die Aufstellung kaum bezweifelt werden, so nahe steht der Krystall den hexagonalen, und so scharf hat sich auch seine hoch positive Natur in den äusseren Eigenschaften kund gegeben. Auch jetzt sind die Flächen der Hauptzone fast abwesend; merkwürdig scheint aber das Fehlen der Hauptflächen  $\{111\}$ , ebenso wie  $\{010\}$  (Diagramm Fig. 64).

Fig. 64.



Endlich aus den tetragonaloiden Krystallen erlaube ich mir folgende Beispiele in Betracht zu ziehen (in der Reihenfolge von negativen zu positiven).

Das erste Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. von Zepharovich untersuchten Krystalle von Silbersalz des Kampherderivats  $C_8H_{12}O_4 = C_8H_{11}AgO_4$  <sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,5726 : 1 : 0,5737; \quad \alpha = 92^\circ 3' 34'', \quad \beta = 95^\circ 14' 44'', \quad \gamma = 91^\circ 52' 35''$$

und die beobachtete Combination:

H			D		Aa		Ab		Ay	
100, 010, 001;			101, 104;		103, 304;		331, 133;		134	
1	1	1	2	2	10	10	19	19	11	10
1	1	1	0,50	0,50	0,10	0,10	0,05	0,05	0,09	4,39

In diesem Falle ist  $J = 6,33$  (Bogenfactor zu vernachlässigen),  $\alpha = 88^\circ$ ,  $\beta = 85^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (auf die Flächen  $(101)$  und  $(104)$  bezogen). Folglich:

$$W = \frac{4,39}{6,33} \sin 88^\circ \sin 85^\circ \cos 0^\circ = 0,69.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = 3p_1 - 3p_3 : 3p_1 + 3p_3 : 2p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H			D			A		C	
001, 010, 100;			110, 110, 101;			210, 210;		211, 211	
(010)(101)(104)			(100)(001)(134)			(103)(304)		(331)(133)	
1	1	1	2	2	2	5	5	6	6
1	1	1	0,50	0,50	0,50	0,20	0,20	0,17	0,17
									5,24

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 11, 48.

In diesem Falle ist  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 88^\circ$ ,  $\gamma = 85^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{5,24}{6,33} \sin 90^\circ \sin 88^\circ \cos 5^\circ = 0,82.$$

Dieser Krystall steht den echten tetragonalen sehr nahe (Diagramm Fig. 65) und ist stark negativ. Demgemäss ist die verticale Zone stark entwickelt und erscheinen verschiedene positive Formen, wie  $\{\bar{2}11\}$  und  $\{\bar{2}1\bar{1}\}$ .

Fig. 65.

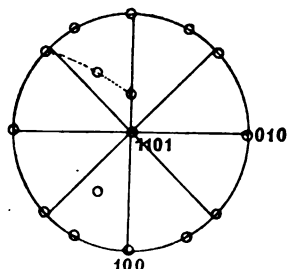
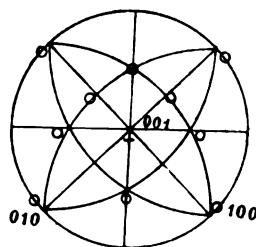


Fig. 66.



Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Hrn. Fresenius untersuchten Krystalle von saurem unterphosphorsaurem Natrium  $Na_4P_2O_6$ , 40 aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$2,0435 : 4 : 1,9055; \quad \beta = 35^\circ 55'$$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	
004; 110; 111;	110; 111; 201;	111; 201; 112			
4	2	2	4	2	8
4	2	3	5	6	
4	4	0,66	0,20	0,33	3,19

In diesem Falle ist  $J = 5,5$  (Bogenfactor zu vernachlässigen),  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 36^\circ$ ,  $\gamma = 100^\circ$ . Folglich:  $W = \frac{3,19}{5,5} \sin 90^\circ \sin 36^\circ \cos 100^\circ = 0,33$ .

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 + p_3 : p_1 - p_2 + p_3 : -p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 66.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	
	100(110); 2	101(112); 2	111(004), 111(204), 111(111) 4	2
	4	2	3	3
	2	4	0,33	0,33
			0,66	4,32

In diesem Falle ist  $\alpha = 80^\circ$ ,  $\beta = 78^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Folglich:

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 3, 640. Das Beispiel wäre richtiger auf die vorige Reihe zu beziehen.

$$W = \frac{4,32}{5,5} \sin 80^\circ \sin 78^\circ \cos 0^\circ = 0,76.$$

Der Krystall ist nicht nur den tetragonalen, sondern sogar den kubischen angenähert; um dies zu illustriren, ist in dem Diagramm Fig. 66 die entsprechende Sphärentheilung angegeben. Demzufolge kann derselbe auch als ein hexagonalöider aufgefasst werden, und diese Annahme führt wirklich zu noch besseren Resultaten.

Das folgende Beispiel bezieht sich auf die von Herrn E. Scacchi untersuchten Krystalle von weinsaurem Alkalöid aus *Lupinus albus* (inactiv)  $C_{15}H_{24}N_2O \cdot C_4H_6O_6$ ,  $2\frac{1}{2}$  aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:  $0,9457 : 1 : 1,04325$ ;  $\beta = 82^\circ 52'$  und die beobachtete Combination:

<i>H</i>			<i>D</i>	<i>A</i>		<i>B</i>	
100, 010, 001;			$\bar{1}01$ ;	210, 012;		$\bar{2}12$	
1	1	1	1	2	2	2	10
1	1	1	2	5	5	9	
1			0,50	0,40	0,40	0,22	4,52

In diesem Falle ist  $J = 6,33$  (Bogenfactor zu vernachlässigen),  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 83^\circ$ ,  $\gamma = 86^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,52}{6,33} \sin 90^\circ \sin 83^\circ \cos 4^\circ = 0,74.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : p_1 : 2p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 67.

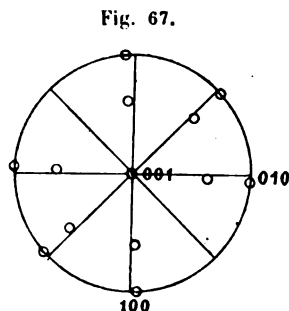
<i>H</i>			<i>D</i>		<i>O</i>	
010, 001, 010;			011, 101, $\bar{1}\bar{1}0$ ;		$\bar{1}\bar{1}1$	
(100) (010) (001)	(210) (012) ( $\bar{1}01$ )		( $\bar{2}12$ )			
1	1	1	2	2	1	2
1	1	1	2	2	2	3
1			1	1	0,50	0,66
						6,46

In diesem Falle ist  $\alpha = 83^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 84^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{6,46}{6,33} \sin 83^\circ \sin 90^\circ \cos 9^\circ = 0,95.$$

Aus dem Diagramm Fig. 67 ersieht man die fast ideelle Formenentwicklung dieses stark positiven Krystalles.

Endlich das letzte Beispiel bezieht sich



<sup>1)</sup> Aus Atti delle R. Accad. delle Sc. fis. e mat. Napoli 6, ser. 2<sup>a</sup>, Nr. 16; Ref. in dieser Zeitschr. 20, 208.

auf die von Hrn. Dufet untersuchten isomorphen Doppelcyanüre  $K_4FeCy_6$ , 3 aq,  $K_4RuCy_6$ , 3 aq und  $K_4OsCy_6$ , 3 aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind

für das erste Salz:	0,3936 : 4 : 0,3943;	$\beta = 90^\circ 2'$
- - - zweite -	0,3936 : 4 : 0,3948;	$\beta = 90^\circ 6'$
- - - dritte -	0,3929 : 4 : 0,3949;	$\beta = 90^\circ 6'$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>			<i>D</i>			<i>C</i>	
010;	110, 011,	101;	101;	101;	121		
1	2	2	1	1	2	9	
1	2	2	2	2	6		
1	1	1	0,50	0,50	0,33	4,33	

In diesem Falle ist  $J = 6,0$ ,  $z = 11$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 43^\circ$ .

Folglich:  $W = \frac{4,33}{6,0} \frac{\text{arc tang } 11}{90} \sin 90^\circ \sin 90^\circ \cos 47^\circ = 0,47$ .

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_3 : -p_1 + p_3 : p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 68.	<i>H</i>			<i>D</i>			<i>O</i>	
	001(010),	010(101),	100(101);	101(121);	111(110),	111(011)		
	1	1	1	2	2	2	9	
	1	1	1	2	3	3		
	1	1	1	1	0,66	0,66	5,32	

In diesem Falle ist  $\alpha = 89^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Folglich:

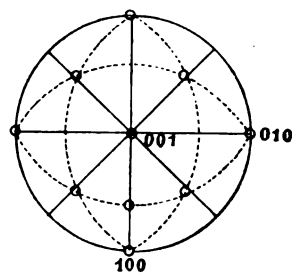
$$W = \frac{5,32}{6,0} \sin 89^\circ \sin 90^\circ \cos 0^\circ = 0,89.$$

Aus dem Diagramm Fig. 68 ersieht man, dass der Krystall ein pseudotetragonaler, stark positiver ist; dementsprechend lässt er vollkommene Spaltbarkeit nach (001) (früher (010)) bemerken. Trotzdem steht die Formenentwicklung der ideellen sehr nahe.

Ich hoffe, dass die Anzahl der betrachteten Beispiele genügend ist, um ein Urtheil über die Anwendbarkeit der Formel (3) verschaffen zu können.

Der Anschaulichkeit wegen will ich die erhaltenen Werthe der Wahrscheinlichkeit in der natürlichen Zahlenordnung zusammenstellen.

Fig. 68.



<sup>1)</sup> Aus Bull. soc. fr. de miner. 18, 95; Ref. in dieser Zeitschr. 27, 613.

Für die als richtig angenommenen Aufstellungen haben wir folgende Zahlenreihe erhalten (in Klammern die Nr. des Beispiels):

63	75	76	77	77	77	78	80	80	81	82	82	83	83	84	84
(30)	(62)	(66)	(36)	(34)	(64)	(32)	(42)	(44)	(45)	(38)	(65)	(49)	(51)	(43)	(63)
85	85	86	86	86	86	86	87	87	88	88	89	89	89	89	91
(39)	(52)	(33)	(41)	(47)	(48)	(55)	(59)	(61)	(46)	(53)	(37)	(54)	(58)	(68)	(35)
							93	93	95	95	97	99			
							(56)	(57)	(67)	(60)	(40)	(31)			

Nun sehen wir, dass die Wahrscheinlichkeitszahlen sich in ziemlich engen Grenzen befinden, etwa von 75 bis 99, da die Zahl 63 ganz ausnahmsweise erscheint; aber besonders oft sind die Zahlen 80 bis 89 vertreten und zwar in 24 Fällen unter 39; von den übrigen treten fast gleichmässig die grösseren, wie die kleineren Werthe auf, und zwar in acht Fällen  $> 89$  und in sieben Fällen  $< 80$ .

Darin haben wir also einen Hinweis zur Controle.

Noch wichtiger ist aber der Umstand, dass für die unrichtigen Aufstellungen die Wahrscheinlichkeit der Aufstellung fast niemals solche Zahlengrösse erreicht.

Wir haben für diese Zahlen folgende Reihe erhalten:

48	33	43	44	44	47	49	50	50	50	52	52	52	52	55	58
(30)	(66)	(53)	(41)	(44)	(68)	(35)	(31)	(34)	(62)	(36)	(38)	(47)	(49)	(64)	(43)
63	63	63	63	64	64	64	64	64	64	64	66	66	67	67	69
(32)	(37)	(42)	(46)	(55)	(39)	(48)	(51)	(56)	(57)	(61)	(33)	(58)	(59)	(63)	(65)
							69	70	71	72	74	77			
							(43)	(54)	(67)	(40)	(60)	(52)			

Im Grossen und Ganzen erscheinen die beiden Zahlenreihen gesondert, und wie in der ersten Reihe ausnahmsweise die Zahl 63 auftrat, so treten ausnahmsweise die Zahlen 74 und 77 in der zweiten Reihe auf.

Ausserdem finden wir meist für die geringeren Grössen der ersten Reihe eine specielle Erklärung: entweder a) ist der Complex zu schwach entwickelt oder b) ist der Complex durch besondere Eigenschaften gekennzeichnet.

In dem Beispiele 30 besitzen wir einen extremen Complex: einen ausserordentlich stark positiven in Bezug auf die Axe  $\{010\}$ , was sich in den physikalischen Eigenschaften kundgibt, und dabei stark negativen in Bezug auf die Hauptaxe oder negativ schlechthin. In dem Beispiele 62 scheint ein Uebersehen der Form  $\{001\}$  vorzuliegen.

Wenn man noch in Betracht zieht, dass unter der Leitung des hier zu Grunde liegenden Gesetzes die richtige Aufstellung meist auf den ersten Blick auf das Diagramm ersichtlich ist, und dabei durch die Berechnung

der Wahrscheinlichkeitsgrösse controlirt werden kann, so kann man die Ueberzeugung aussprechen, dass das Princip der Auffindung der richtigen Aufstellung endlich gefunden worden ist, und dass wir von jetzt an vollständig in der Lage sind, in jedem gegebenen Falle die richtige Aufstellung anzugeben, und dieselbe wird dabei ganz cindeutig und vollständig frei von jeder Willkür und Subjectivität sein, so dass es von nun ab sehr unzweckmässig wäre, die richtige Aufstellung durch eine willkürliche zu ersetzen.

Sogar vom formellen Standpunkte aus erzielen wir durch die Einführung der richtigen Aufstellung grosse Vorzüge. Alle Forscher würden stets dieselben Flächen eines jeden Krystalles durch dieselben Indices bezeichnen; viele überflüssige Arbeit würde beseitigt, ebenso wie viele Gelegenheiten zu Missverständnissen. Auch würde durch die Wahl der einfachsten Indices der ganze Rechnungsapparat vereinfacht. Endlich erleichtert die Vorstellung eines jeden Krystalles als eines tetragonaloiden resp. eines hexagonaloiden uns in hohem Grade die Auffassung jeden Complexes.

Mir speciell scheint aber noch weitaus viel wichtiger der Umstand, dass mit dem allgemeinen Gebrauche der richtigen Aufstellung wir zum ersten Male in das Gebiet der strengen Wissenschaft eintreten. Denn kann das Object einer subjectiven Willkür zugleich ein Object der strengen Wissenschaft sein? Welchen wissenschaftlichen Werth können die so oft gemachten Vergleiche der Formen verschiedener Krystalle haben, wenn diese Formen selbst bis jetzt fast eine Fiction gewesen waren?

Ich kann die ausserordentliche Wichtigkeit nicht in Worten recht ausdrücken, um zu sagen, welcher Aufschwung von der Wissenschaft zu erwarten ist, nachdem die Fiction der Krystallformen durch das von der Natur selbst gegebene Thatsächliche ersetzt sein wird, und dies ist die Ursache, warum ich die vollständige kritische Uebersicht der Krystallformen als die dringlichste Forderung der Wissenschaft betrachte, welche an Wichtigkeit in dem Gebiete der Krystallographie alles Andere übertrifft.

---

Ausgehend von der Ueberzeugung, dass die richtige Aufstellung diejenige ist, welche nicht formell als die einfachere hervortritt, sondern die wirklichen Structurverhältnisse zum Vorschein bringt (die Hauptstructurrichtungen in dem Sinne der Theorie der Krystallstructur zurechtstellt), muss ich den Schluss ziehen, dass in den echten isomorphen Substanzen (d. h. solchen, in welchen die Hauptstructurrichtungen übereinstimmen) dieselbe Aufstellung sich stets als die richtige erweisen muss, d. h. dass in sämtlichen hauptsächlich dieselben Hauptformen des Complexes vertreten sein müssen.

Ist dem wirklich so, so finden wir in den isomorphen Substanzen ein wichtiges Mittel, die aufgefundene richtige Aufstellung zu controliren und

in zweifelhaften Fällen sogar festzustellen, wenn wir speciell auf diejenigen Formen uns beschränken, welche allen Substanzen gemeinschaftlich, besonders dann, wenn in allen die Krystalle fast in gleicher Weise entwickelt sind.

Und nun lehrt uns die Erfahrung, dass dem wirklich so ist. In sehr vielen Fällen zeigen die isomorphen Substanzen genau dieselbe Combination. Unter den von uns betrachteten wenigen Beispielen ist ein solcher Fall schon in den von Hrn. Dufet untersuchten Ferro-, Ruthenio- und Osmio-cyanüren vorgekommen. Wenn aber die Complexe verschiedener isomorpher Körper sehr ungleich entwickelt sind, so sind sicher die gemeinschaftlichen Glieder die wichtigsten Formen des Complexes.

Klassische Fälle derart werden schon in den Elementarlehrbüchern angegeben. So erlaube ich mir, aus meinem »Cursus der Krystallographie« folgende auf die Calcitgruppe und die Gruppe der Feldspäthe sich beziehenden Beispiele anzuführen.

Für Calcit (*C*), Dolomit (*D*), Magnesit (*M*), Siderit (*Si*), Rhodochrosit (*R*) und Smithsonit (*Sm*) haben wir folgende gemeinschaftliche Formen:

Richtige Aufstellung:	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>M</i>	<i>Si</i>	<i>R</i>	<i>Sm</i>	Frühere Aufstellung:
<i>H</i>	100	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	1121 <i>O</i>
<i>D</i>	110	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	0011 <i>H</i>
—	011	<i>δ</i>	<i>δ</i>	—	<i>δ</i>	<i>δ</i>	2121 <i>C</i>
<i>O</i>	111	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	<i>o</i>	1000 <i>H</i>
—	111	<i>q</i>	<i>q</i>	<i>q</i>	<i>q</i>	<i>q</i>	1212 <i>B</i>
<i>A</i>	210	<i>K</i>	<i>K</i>	<i>K</i>	<i>K</i>	<i>K</i>	1154 <i>Aaγ</i>
<i>C</i>	211	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	—	—	0121 <i>D</i>
<i>Aa</i>	301	<i>t</i>	—	—	<i>t</i>	—	4154 <i>Aab</i>
<i>Aa</i>	320	<i>P</i>	<i>P</i>	—	<i>P</i>	—	4187 <i>Aa<sup>4</sup>γ</i>
<i>Ab</i>	133	<i>r</i>	<i>r</i>	—	—	—	5184 <i>Aa<sup>2</sup>c</i>
—	331	<i>q</i>	<i>q</i>	—	<i>q</i>	—	4.2.10.8 <i>Aa<sup>3</sup>γA</i>
<i>Ac</i>	322	<i>Ξ</i>	—	—	—	<i>Ξ</i>	4.5.10.5 <i>Aa<sup>2</sup>b</i>
<i>Aγ</i>	311	<i>λ</i>	—	—	<i>λ</i>	—	1022 <i>A</i>
—	311	<i>e</i>	<i>e</i>	—	—	—	5242 <i>Aaγ</i>
—	311	<i>m</i>	<i>m</i>	—	—	<i>m</i>	4484 <i>Aab</i>
<i>BA</i>	531	<i>a</i>	<i>a</i>	—	—	—	4044 <i>Aa<sup>2</sup></i>
<i>CA</i>	121	<i>Ξ</i>	<i>Ξ</i>	—	—	—	4.4.11.7 <i>Ab<sup>2</sup>a</i>
<i>Aa<sup>2</sup></i>	110	<i>F</i>	<i>F</i>	—	—	—	1132 <i>C</i>
<i>Aac</i>	133	<i>f</i>	—	—	<i>f</i>	<i>f</i>	2.7.11.7 <i>Aa<sup>2</sup>ab</i>
<i>Aaγ</i>	111	<i>f</i>	—	—	<i>f</i>	—	2121 <i>C</i>
<i>Aa<sup>2</sup></i>	530	<i>N</i>	<i>N</i>	—	—	—	2.2.13.11 <i>Aa<sup>2</sup>γ</i>
<i>Aac</i>	533	<i>Π</i>	<i>Π</i>	—	<i>Π</i>	—	1.8.16.8 <i>Aa<sup>2</sup>b</i>
<i>AγB</i>	511	<i>δ</i>	<i>δ</i>	—	—	—	0154 <i>Aa<sup>2</sup></i>
—	151	<i>d</i>	<i>d</i>	—	—	—	2.1.11.13 <i>Aa<sup>4</sup>γA</i>
<i>CAγ</i>	732	<i>Φ</i>	<i>Φ</i>	—	—	—	2.8.19.11 <i>Aγa</i>

Richtige Aufstellung:	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>M</i>	<i>Si</i>	<i>R</i>	<i>Sm</i>	Frühere Aufstellung:
$Aa^2b$	$\bar{4}55$	$\varphi'$	$\varphi'$	—	$\varphi'$	—	$2\bar{3}\bar{6}\bar{3}$ $A\beta$
$Aa^2\gamma$	$544$	$g'$	$g$	—	—	—	$7484$ $Aa\alpha c$
—	$5\bar{4}4$	$a:$	$a:$	—	—	—	$5.2.40.8$ $A\beta A$
$Aa\alpha\gamma$	$\bar{7}\bar{2}2$	$l'$	$l'$	—	—	—	$4363$ $Ab$
$Aa^2\alpha c$	$\bar{9}55$	$\Phi'$	—	$\Phi'$	—	—	$4.74.28.74$ $Aa^{11}b$
$Aa\gamma A\alpha$	$9\bar{7}4$	$\gamma$	$\gamma$	—	—	—	$4088$ $Aa^6$
$Aa^3\alpha\gamma$	$44.5.5$	$t'$	$t$	—	—	—	$4.16.32.46$ $Aa^{13}b$
$Aa^2\gamma A\alpha$	$40.8.4$	$\delta'$	$\delta$	—	—	—	$4099$ $Aa^7$

Ich habe mir erlaubt, diese Tabelle aus einem elementaren Lehrbuche zu reproduciren, da ich dieselbe höchst instructiv finde und da das Lehrbuch in russischer Sprache erschienen ist.

Wenn wir in einer isomorphen Reihe eine Form nur einmal vertreten finden, so können wir die Wahrscheinlichkeit des Auftretens durch den Bruch  $\frac{1}{n}$  schätzen, wo  $n$  die Anzahl der in Betracht gezogenen Glieder der Reihe ist, und dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass das Erscheinen der Form ganz zufällig, d. h. unabhängig von einer constanten Ursache ist (in diesem Falle von der Lage der Form in dem Complexe).

Wenn aber eine Form sich zweimal wiederholt, so ist nach dem Princip der zusammengesetzten Wahrscheinlichkeit die Wahrscheinlichkeit dafür, dass keine Ursache in der Wiederholung des Auftretens dieser Form da ist, schon  $\left(\frac{1}{n}\right)^2$ ; bei dreimaliger Wiederholung ist die Wahrscheinlichkeit  $\left(\frac{1}{n}\right)^3$  u. s. f.

Für die Formen, welche in dieser Reihe vollständig vertreten sind, ist also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass dazu keine besondere Ursache vorhanden ist,  $\left(\frac{1}{6}\right)^6 = 0,000024$ . Man kann also mit sehr hohem Grade der Sicherheit behaupten, dass das Erscheinen dieser Flächen kein zufälliges, sondern die Folge ihrer besonderen Bedeutung in dem Complexe ist.

Ein so hoher Grad der Sicherheit bezieht sich also auf die Formen  $\{400\}$ ,  $\{440\}$ ,  $\{044\}$ ,  $\{444\}$ ,  $\{4\bar{4}4\}$  und  $\{240\}$ . Dass in dieser Reihe gerade die positive Form  $\{240\}$  vertreten ist, hängt natürlich davon ab, dass die Krystalle dieser Gruppe hoch negativ sind.

Ein hoher Grad der Sicherheit besteht noch für die positive Form  $\{2\bar{4}\bar{4}\}$ , welche viermal wiederholt ist. Endlich ziemlich hohen Grad der Sicherheit haben noch die positiven Formen  $\{3\bar{2}0\}$ ,  $\{334\}$ ,  $\{3\bar{4}\bar{4}\}$ ,  $\{433\}$ ,  $\{533\}$  und  $\{455\}$ , welche dreimal wiederholt sind.

Vergleichen wir damit die frühere Aufstellung, so finden wir, dass unter den Flächen des ersten Grades der Sicherheit die Form  $\{1124\}$  mit



dem Parameter 3', {1242} mit dem Parameter 13. die Form {1154} mit dem Parameter 21' auftreten. Ist dies nicht eine Unmöglichkeit? Unter den Formen, welche dreimal wiederholt sind, treffen wir {1187}, {1.2.10.8}, {1484}, {2.7.14.7}, {1.8.16.8}!

Dieses Beispiel lehrt uns auf's Deutlichste, wie grosse physikalische Bedeutung der richtigen Aufstellung zukommt, und wie wichtig die echten isomorphen Reihen sind zur Bestätigung der Richtigkeit der gegebenen Aufstellung.

Das zweite klassische, demselben Lehrbuche entnommene Beispiel bezieht sich auf die Feldspäthe, und zwar auf die verschiedensten Glieder dieser Gruppe, Orthoklas, Albit und Anorthit.

Für dieselben gilt Folgendes:

richt. Aufst.:	100	010	001	011	101	110	011	101	110	112	211	112	112
Parameter:	1	1	1	2	2	2	2	2	2	6	6	6	6
früh. Aufst.:	021	021	201	111	111	001	110	110	010	101	130	221	221
Parameter:	5	5	5	3	3	1	2	2	1	2	10	9	9

Hier sind die wichtigsten Formen zusammengestellt, welche in sämtlichen Gliedern der Gruppe constatirt worden sind; alle übrigen Formen fehlen in irgend welchen Gliedern dieser Gruppe.

Kein Werth der Aufstellung ist fähig, überzeugender die Richtigkeit der neuen Aufstellung hervortreten zu lassen!

Auch in dem Falle der oben S. 340, in Betracht gezogenen Alkalihalogenomercurate  $CsHgCl_3$  zweite Modification und  $CsHgClBr_2$  finden wir folgende gemeinschaftliche Formen:

neue Aufstellung:

001, 010, 110, 011, 011, 101, 021, 012, 120, 210, 120, 230, 214

alte Aufstellung:

201, 131, 010, 110, 132, 132, 021, 111, 111, 111, 191, 1.15.1 795

Dementsprechend würden bei der alten Aufstellung von structureller Wichtigkeit nicht nur die Formen {131}, {132}, {132}, sondern sogar {191}, {1.15.1} und {795} sein.

Also auch dieser Fall ist in Bezug auf die Wichtigkeit der isomorphen Reihen für die Schätzung über die richtige Aufstellung sehr demonstrativ.

Aus allem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass bei schwacher Entwicklung des Complexes dieselbe meist der ideellen sehr nahe kommt. Nicht nur die Formen III. und höherer Perioden, sondern sogar solche Formen II. Periode, wie {221} und {321}, kommen sehr selten vor. Wenn

1 Auf die Ursache davon, warum in der richtigen Aufstellung die Formen {111} und {210} fehlen und die Form {211} so reichlich vertreten ist, hoffe ich später zurückzukommen. Uebrigens ist davon im II. Theile der »Theorie der Krystallstructure« die Rede.

aber in einzelnen Fällen das Auftreten solcher Formen wenig wahrscheinlich ist, so wird die Wahrscheinlichkeit noch in hohem Grade vermindert, wenn solche Formen in den Isomorphen constant auftreten. In solchen Fällen entsteht eine sehr grosse Wahrscheinlichkeit, dass die Aufstellung unrichtig ist. Und nun kommen wirklich äusserst oft Fälle vor, für welche dies gilt, besonders beim Auftreten der Form {310}, und nun erweist es sich fast ausnahmsweise in solchen Fällen, dass der Krystall dem hypohexagonalen Typus angehört, und dieser Typus war bis jetzt stets unrichtig gedeutet.

Beispielsweise ziehe ich die von Hrn. Kipping und Pope untersuchten rhombischen Krystalle einiger Halogenderivate des Kamphers<sup>1)</sup> herbei.

Für  $\alpha\pi$ -Dichlorkampher ist die beobachtete Combination:

<i>H</i>			<i>D</i>			<i>Aa</i>	
100, 010, 004;			110, 011, 101;			130	
1	1	1	2	2	2	2	11
1	1	1	2	2	2	10	
1	1	1	1	1	1	0,20	6,20

Dieselbe Combination besteht auch im  $\alpha\pi$ -Dibromkampher, im  $\alpha\pi$ -Chlorbromkampher und  $\alpha\pi$ -Bromchlorkampher.

Nun ist wenig begreiflich, warum stets {130} entsteht und dabei eine wichtige Rolle spielt, und keine Spur von {120} bemerkt worden ist. Zugleich erweist sich aber, dass der Winkel (010):(110) der Grösse 60° ziemlich angenähert ist, und zwar etwas über 55° gross ist.

Aus allem Vorhergehenden ist also zu folgern, dass hier Krystalle des hypohexagonalen Typus vertreten sind, und somit die Aufstellung abgeändert werden muss.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : p_1 + p_2 : 2p_1 : p_1 - p_2$$

erhält man folgende Zusammenstellung:

<i>H</i>			<i>D</i>			<i>O</i>
1000, 010 $\bar{1}$ , 0110;			110 $\bar{1}$ , 0121, 021 $\bar{1}$ ;			112 $\bar{1}$
(001)	(010)	(110)	(011)	(100)	(130)	(101)
1	1	2	2	1	2	2
$\frac{3}{4}$	1	1	1	3	3	3
1	1	2	1	0,33	0,66	0,50

In Anbetracht des erwähnten Prismenwinkels kann also kein Zweifel bestehen, dass die neue Aufstellung die richtigere ist. Trotzdem aber bemerkt man eine von der ideellen abweichende Formenentwicklung, für welche ein specieller Grund vorliegen muss. Und nun wird dies ganz

1) Diese Zeitschr. 25, 437 ff.

begreiflich, wenn nicht zu sagen unumgänglich, wenn man in Betracht zieht, dass diese Krystalle sehr stark negativ sind, was aus der Winkelgrösse  $(001):(011) = 18^\circ 15'$  anstatt  $49^\circ$  für isotrope Krystalle ersichtlich ist. Wie die vorigen Beispiele uns in Uebereinstimmung mit den Vorhersagungen der Theorie der Krystallstructur gelehrt haben, entwickelt sich in solchen Fällen speciell die Hauptzone, und also muss die Entwicklung nothwendigerweise von der ideellen abweichen. Dieses Beispiel kann also als Demonstration hierfür dienen.

Nicht weniger instructiv sind die von Hrn. Boeris hervorgehobenen Krystalle von Dibenzil, Azobenzol, Stilben und Tolan<sup>1)</sup>.

Die im Azobenzol beobachtete Combination ist:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>Aa</i> <sup>2</sup> <i>a</i>
100, 001; 110; 111; 021, 201; 103				
1 1 2 2 2 1 1	2 2 2 1 1	10		
1 1 2 3 5 5 25				
1 1 1 0,66 0,40 0,20 0,04 1,30				

Die Formenentwicklung ist höchst unregelmässig, trotzdem wiederholt sich dieselbe in den nahe stehenden Krystallen von Stilben ganz genau, und im Tolan mit Hinzutreten der Form {201}.

Von dem hier entwickelten Standpunkte aus ist dies ganz unmöglich und bezeugt die Unrichtigkeit der Aufstellung.

Und in der That, unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : p_1 + 2p_3 : p_1 - 2p_3$$

erhält man folgende Zusammenstellung:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>
0110, 0101, 0011; 1110, 1101; 1112; 0123			
(100) (001) (201) (110) (021) (111) (103)			
1 1 1 2 2 2 1	2 2 2 1		
1 1 1 1 1 3 1			
1 1 1 1 1 0,50 0,44 5,64			

Obgleich auch jetzt die Formenentwicklung keine ideelle ist, so steht dieselbe doch einer solchen ziemlich nahe. Besonders springt in die Augen das Fehlen der Form {1000} und die vorzügliche Entwicklung der Hauptzone, was wieder für das negative Vorzeichen des Complexes spricht.

Und in der That erweist sich derselbe ziemlich stark negativ, da der Winkel  $(1000):(1110)$  (früher  $(010):(110)$ )  $27^\circ 34'$  beträgt (beim Azobenzol). Wenn man noch in Betracht zieht, dass der Winkel  $\beta$  gleich  $114^\circ 26'$ , also

<sup>1)</sup> Aus Atti Società Ital. di Sc. Nat. 1900, 39, 444 ff.; Ref. in dieser Zeitschr. 84, 298.

(0110):(010 $\bar{1}$ ) 65°34', so wird die Annäherung an die hexagonalen Krystalle ganz ersichtlich.

Die Form {204} des Tolan erhält jetzt die Indices {021 $\bar{1}$ } und gehört derselben stark entwickelten Zone an. Merkwürdigerweise ist Tolan noch stärker negativ, da der Winkel (1000):(1110) 26°31' beträgt.

Am schwächsten negativ erweist sich Dibenzil, da der entsprechende Winkel 28°7' beträgt, und gerade seine Krystalle stehen der ideellen Entwicklung noch näher; in denselben sind die Formen {204}, {103} und {021} nicht vertreten.

Ich erlaube mir, noch ein Beispiel den schönen Untersuchungen Hrn. Hiortdahl's zu entnehmen<sup>1)</sup>.

Für die rhombischen Krystalle des Methylanilincadmiumbromid wurden folgende Formen constatirt:

<i>H</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>A</i> $\gamma$
100, 010; 111; 120; 131			
1 1 4 2 4 12			
1 1 3 5 11			
1 1 1,33 0,40 0,36 4,09			

Die Formenentwicklung ist sehr unregelmässig.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 : p_2 + p_3 : 2p_3 : -p_2 + p_3$$

erhält man aber ein ganz anderes Resultat, und zwar:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>
1000(100), 010 $\bar{1}$ (010); 1110(111), 110 $\bar{1}$ (120); 121 $\bar{1}$ (131)		
1 1 4 2 4		
$\frac{2}{1}$ 1 1 1 3		
1 1 2 1 1 6,0		

Dabei erscheint der Complex stark von der normalen Erscheinung abweichend, und zwar in zwei Richtungen: einerseits ist er stark positiv überhaupt (d. h. in Bezug auf die Hauptaxe), da der Winkel (1000):(1110) = 69°52', andererseits aber auch sehr stark positiv in Bezug auf die Axe [010 $\bar{1}$ ], da der Winkel (0110):(0011) ca. 36° (anstatt 60°) ist. Die beiden Ursachen bewirken die Erscheinung, als ob die Krystalle negativ gewesen wären in Bezug auf die Axe [0121] (langprismatisch in der Richtung dieser Axe, früher Verticalaxe [001])<sup>2)</sup>.

In den damit isomorphen Krystallen von Anilincadmiumbromid treten dieselben Formen auf mit Ausnahme von {131}. Ohne Hinzuziehung der

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 6, 472 und 473.

<sup>2)</sup> Meiner Erfahrung gemäss tritt dasselbe Verhältniss nicht zu selten auf, und ich hätte einige Dutzende von Beispielen dieser Art auführen können.

vorigen Krystalle würde es unmöglich sein, die richtige Aufstellung zu bestimmen.

Ueberhaupt sind die Fälle, in welchen die richtige Aufstellung nur auf Grund des Vergleiches mit den isomorphen, reicher entwickelten Substanzen basirt werden kann, sehr zahlreich, oder vielleicht richtiger zu sagen, sind auf jedem Schritte anzutreffen.

Jetzt erlaube ich mir einige Beispiele besonderer Art in Betracht zu ziehen.

Entnehmen wir z. B. den ausgezeichneten Untersuchungen Herrn Topsøe's das Beispiel der Krystalle des Aethylammonium-Kupferchlorid <sup>1)</sup>  $2N(C_2H_5)H_3Cl.CuCl_2$ .

An diesen rhombischen Krystallen wurden folgende Formen constatirt:

<i>H</i>	<i>O</i>	<i>Ab</i>
001, 100, 010;	111;	334

Die letzte Form wäre als besonders selten zu bezeichnen. Dementgegen in den diesen Krystallen nahe stehenden Krystallen <sup>2)</sup> des Methylammonium-Kupferchlorids  $2N(CH_3)H_3Cl.CuCl_2$  treffen wir gerade die Formen (001), (301) und (334). Also muss (334) eine wichtige Complexfläche bedeuten. Da aber die Krystalle als pseudotetragonale betrachtet werden können, so bleibt nur der dritte Index dreimal grösser zu nehmen (also die dritte Axeneinheit zu verdreifachen). Dann erhalten wir anstatt (111) und (334) (113) und (111), was eine Vereinfachung und folglich Zunahme des Aufstellungswerthes bedeutet; zugleich wird (301) zu (101). Man hätte denken können, dass solche Vereinfachung eine formelle und nicht in der Natur der Krystalle selbst begründet ist. Dem ist aber nicht so. Bei Verdreifachung der dritten Axeneinheit wird der pseudotetragonale Complex sehr stark positiv, und nun ist in der Beschreibung der Krystalle erwähnt worden, dass dieselben dünne Tafeln darstellen mit höchst vollkommener Spaltbarkeit nach {001}. Solche Verdreifachung erscheint also von ganz anderer Seite als unumgänglich.

Ueberhaupt scheint manche Autoren die Tendenz zu leiten, in der Aufstellung möglichst den kubischen Krystallen nahe zu kommen. Ob darin die Ideen der Mallard'schen Schule Einfluss ausgeübt haben?

In derselben Arbeit (S. 250) treffen wir folgendes auf die Krystalle von Dimethylammonium-Platinbromid sich beziehende Beispiel der Formenentwicklung:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
100, 010;	110, 011;	120;	122

<sup>1)</sup> Aus Öfversigt o. d. k. D. Vidensk. Selsk. Forh. 1882; Ref. in dieser Zeitschr. 8, 262 und 247.

<sup>2)</sup> Die Verwandtschaft ist aus den Constanten ersichtlich:

des ersten Salzes:	0,9980 : 1 : 0,9532
- zweiten -	0,972 : 1 : 0,833.

und dabei die Constanten:  $0,9972 : 4 : 0,9939$ , welche den kubischen extrem nahe kommen. Trotzdem ist aber die vollkommene Spaltbarkeit nach (120) (und noch deutlicher nach (110)) angegeben.

Verdoppelt man aber die erste Axeneinheit, so erhält man eine Combination mit höherem Aufstellungswerthe, und zwar anstatt (110), (120), (122) erhalten wir (210), (110), (111); und dann erhält auch die vollkommene Spaltbarkeit die Indices (110).

Dasselbe gilt für das mit diesem isomorphe Chlorid.

Aber es sind auch Beispiele entgegengesetzter Art zu verzeichnen, in welchen ein dem kubischen wirklich nahe stehender Krystall als stark negativer oder positiver aufgefasst wird.

Als solches betrachten wir die von Herrn Wyruboff untersuchten Krystalle von Cinchoninjodhydrat  $C_{19}H_{22}N_2OJH.CH_4O^1$ .

Die angegebenen Constanten sind:  $0,9387 : 4 : 0,6228$ , und weisen auf einen stark negativen, den tetragonalen sehr nahe stehenden Krystall hin.

Die angegebene Combination ist:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>			<i>Aa</i> <sup>2</sup>	
004;	011;	021,	201,	210;	401	
1	2	2	2	2	2	11
1	2	5	5	5	17	
1	1	0,40	0,40	0,40	0,06	3,26

Verdoppelt man aber die dritte Axeneinheit, so erhält man die Combination:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>				
001(001);	011(021),	101(201);	012(011),	201(401),	210(210)	
1	2	2	2	2	2	11
1	2	2	5	5	5	
1	1	1	0,4	0,4	0,4	4,2

Da aber gerade die Annäherung an die kubischen Krystalle von keinem Belang ist, so halte ich sogar diese Aufstellung für unzulässig und allein diejenige für die richtige, welche auf den Transformationsgleichungen

$$q_1 : q_2 : q_3 = 4p_3 : 2p_2 : p_1$$

basirt, und zu folgender Combination führt:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>				
100(001);	110(021),	101(401),	011(210);	210(011),	201(201)	
1	2	2	2	2	2	11
1	2	2	2	5	5	
1	1	1	1	0,4	0,4	4,8

1) Aus Ann. chim. phys. 1894 (7), 1; Ref. in dieser Zeitschr. 26, 326.

Der Krystall in dieser Auffassung ist stark negativ (in Bezug auf die frühere Axe [100], jetzt Hauptaxe). Dementsprechend ist die stärkere Entwicklung der Zone [001], ebenso wie das Erscheinen der positiven Form {201} und das Fehlen der Fläche (001) begreiflich.

In Anbetracht der grossen Wichtigkeit der Isomorphen bei der Bestimmung der richtigen Aufstellung empfiehlt es sich, wo möglich bei der Lösung der Frage die letzteren herbeizuziehen.

In Bezug auf meine früheren Bestimmungen erlaube ich mir, jetzt noch zwei Beispiele zu besprechen, in welchen die Aufstellung nicht sehr fest stand. Diese sind das des Chalkanthits und das des Gyps. Für das erste Mineral wurde in »Kritische Uebersicht« S. 67 die Aufstellung auf die Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_3 : p_1 + p_2 + p_3 : 2p_1 : p_1 - p_2 - p_3$$

basirt. Demzufolge liess sich folgende Zusammenstellung machen:

H				D				O	
1000, 010 $\bar{1}$ , 0011, 0110;	110 $\bar{1}$ , 1 $\bar{1}$ 01, 10 $\bar{1}\bar{1}$ , 0121, 0 $\bar{1}$ 12;	11 $\bar{1}\bar{2}$ , 12 $\bar{1}\bar{1}$ ;							
(0 $\bar{1}$ 1) (010) (1 $\bar{1}$ 0) (110)	(011) (031) (101) (100) (130)	(121) (131)							
$\frac{3}{4}$ 1 1 1	1 1 1 3 3	3 3							
1 1 1 1	0,50 0,50 0,50 0,33 0,33	0,25 0,25							
A				B		Aa			
210 $\bar{1}$ , 2 $\bar{1}$ 01, 0231, 0 $\bar{1}$ 23;	21 $\bar{2}\bar{3}$ , 23 $\bar{2}\bar{1}$ ;	0143, 0311							
(001) (0 $\bar{2}$ 1) (310) (120)	(111) (111)	(210) (210)							
4 4 7 7	10 10	13 13							
0,25 0,25 0,14 0,14	0,10 0,10	0,08 0,08	7,55						

Die von Hrn. Wyrouboff untersuchten Krystalle von  $CrO_4Mg$ , 5 aq<sup>1)</sup> erweisen sich nach ihm isomorph mit Chalkantit und weisen auf folgende Formen hin: (010), (1 $\bar{1}$ 0), (110), (100), (011), (101) (001) (indem ich die Indices in diejenigen von Herrn Goldschmidt transformirt habe). Nun sieht man, dass mit Ausnahme der letzteren die übrigen fast lauter einfachste Formen des Complexes sind. Dadurch ist einerseits die Richtigkeit der Aufstellung, andererseits des Isomorphismus beider Salze wirklich bestätigt.

Um so seltsamer erscheint der Formencomplex des Salzes  $SO_4Mg$ , 5 aq, und zwar sind die angegebenen Formen (wieder in die Goldschmidt'schen transformirt): (0 $\bar{1}$ 1), (010), (1 $\bar{1}$ 0), (110), (100), (101), (001), (0 $\bar{2}$ 1) und (111). Die drei letzteren würden bei derselben Aufstellung die Indices (210 $\bar{1}$ ), (2 $\bar{1}$ 01), (21 $\bar{2}\bar{3}$ ) erhalten.

Bei Uebereinstimmung in der Hauptzone erweisen sich die Formen im Uebrigen ganz verschieden, und, wie man direct ersieht, ist für dieselben

1) Aus Bull. soc. fr. de Minéral. 1889, 12; Ref. in dieser Zeitschr. 20, 271.

die Hauptaxe zu halbiren, und dann werden dieselben Flächen durch die Indices (110 $\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}$ 01), (11 $\bar{2}$ 3) ausgedrückt. Der Complex wird aber dadurch stark negativ, und dies muss in physikalischen Eigenschaften zur Aeusserung kommen. Und nun sind in der That die physikalischen Eigenschaften dieses Salzes ganz andere, von den vorigen ganz verschiedene: sie stellen langgestreckte Prismen dar, was gerade für negative Krystalle charakteristisch ist.

Solche heteromorphe Verhältnisse nahe verwandter Körper kommen sehr oft vor. Zahlreiche Beispiele dafür wurden in dem »Cursus der Krystallographie« angeführt, ebenso wie in der »Kritischen Uebersicht«. Wenn solche Verhältnisse in Körpern von einer und derselben chemischen Zusammensetzung statthaben, so bedingen sie den so verbreiteten Polymorphismus.

Ein Beispiel davon haben wir schon oben angetroffen, und werden weiter noch andere treffen.

Das zweite Beispiel bezieht sich auf den Gyps und das mit ihm isomorphe Chromat, dessen Krystalle von Herrn von Foullon untersucht wurden <sup>1)</sup>.

Die hypoexagonale Aufstellung dieses Minerals wurde von mir auf die Transformationsgleichungen <sup>2)</sup>

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : 2p_3 : p_1 + p_3 : p_1 - p_3$$

basirt. Demgemäss wurde folgende Zusammenstellung angeführt:

H				D			O	A			
1000, 0011, 0110, 010 $\bar{1}$ ;	021 $\bar{1}$ , 1011, 110 $\bar{1}$ ;	121 $\bar{1}$ ;	2011, 1022, 1220, 120 $\bar{2}$ ,								
(010) (100) (101) (101)	(001) (110) (121)	(011)	(120) (210) (111) (111)								
1 1 1 1	1 2 2	2	2 2 2 2								
$\frac{1}{2}$ 1 1 1	3 1 1	3	4 4 4 4								
1 1 1 1	0,33 1 1	0,50	0,50 0,40 0,40 0,40								
A		C	Aa		Aa		Aa		A $\beta$	CA	C $\beta$
032 $\bar{1}$ , 034 $\bar{2}$ ;	132 $\bar{1}$ ;	1033, 3011;	3022, 3220, 320 $\bar{2}$ ,	2033;	263 $\bar{3}$ ;	162 $\bar{1}$ ;	362 $\bar{1}$ ;				
(103) (103)	(123)	(310) (130)	(230) (131) (131)	(320)	(023)	(113)	(133)				
1 1	2 2	2	2 2 2	2	2 2	2	2				
7 7	7 9	7	10 10 10	12	30	28	34				
0,16 0,16	0,25 0,20	0,25	0,18 0,18 0,18	0,16	0,07	0,07	0,06				

<sup>1)</sup> Aus Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt Wien 1890, 40, 424; Ref. in dieser Zeitschr. 21, 394.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 35, 440. Die Einstellung ist den jetzt erwiesenen Forderungen angepasst.



$\mathcal{A}\gamma$	$Aa^2$	$A\alpha\alpha$	$A\alpha^2$	$A\alpha a^2$	$A\gamma Bb$
3826; 4011; 5022; 5033; 0927; 9.10.14.4					
(234) (440) (250) (350) (509) (995)					
2 2 2 2 1 2					
58 13 22 27 67 216					
0,03	0,15	0,09	0,08	0,02	0,00 10,82

Von Foullon wurden an dem isomorphen Chromate folgende Formen angeführt, wenn wir dieselben nach den gleichen Formeln transformiren:

$H$	$D$	$A$	$Aa$	$A\alpha$	$A\alpha$
1000, 0110; 1011; 2011, 2110, 1022, 1220; 1033; 3022, 3220					
(010) (104) (110) (120) (144) (210) (111) (310) (230) (131)					
1 1 2 2 2 2 2 2 2 2					
$\frac{3}{4}$ 1 1 4 4 4 4 9 10 10					
1 1 1 0,50 0,50 0,40 0,40 0,20 0,18 0,18 5,36					

Nun sieht man direct, dass der Aufstellungswerth zunimmt, wenn man die Hauptaxeneinheit verdoppelt. Dann erhalten wir:

$H$	$D$	$A$	$Aa$	$A\alpha$	$Aa^2$
1000, 0110; 1011, 1110; 2011; 3011, 3110; 2033; 4011, 4110					
(1000) (0110) (1022) (1220) (1011) (3022) (3220) (1033) (2011) (2110)					
1 1 2 2 2 2 2 2 2 2					
$\frac{3}{4}$ 1 1 1 4 7 7 12 13 13					
1 1 1 1 0,50 0,25 0,25 0,16 0,15 0,15 5,46					

und nun ist zu prüfen, ob nicht dasselbe statthaben wird, wenn wir auch im Gyps dasselbe thun. Dann erhalten wir:

$H$	$D$	$A$								
1000, 0011, 0110, 0107; 1011, 1110, 1107, 0217; 2011, 2107, 0327,										
(1000) (0011) (0110) (0107) (1022) (1220) (1202) (0217) (1011) (1107) (0327)										
1 1 1 1 2 2 2 1 2 2 1										
$\frac{3}{4}$ 1 1 1 1 1 1 3 4 4 7										
1 1 1 1 1 1 1 0,33 0,50 0,50 0,44 8,47										
$A$	$B$	$C$	$\mathcal{A}$	$Aa$	$A\alpha$	$A\alpha$	$A\alpha$	$A\alpha$	$A\alpha$	$A\alpha$
0312; 2327; 2217, 1312; 3312; 3011, 3110, 3107; 2033; 3413;										
(0312) (1327) (1217) (1624) (3624) (3022) (3220) (3202) (1033) (3826)										
1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2										
7 10 6 7 13 7 7 7 12 19										
0,14 0,20 0,33 0,25 0,14 0,25 0,25 0,25 0,16 0,10 2,07										
$Aa^2$	$Aa\alpha$	$Aac$	$C^2A$	$Aa^3$	$A\alpha a^2$	$Aa^4$	$Aa\alpha a^2$	$Aa^6$		
4011; 4033; 4633; 9572; 5011; 0927; 6011; 10.0.3.3; 8011										
(2011) (2033) (2633) (9.10.14.4) (5022) (0927) (3011) (5033) (4011)										
2 2 2 2 2 1 2 2 2										
13 21 39 99 19 67 25 103 49										
0,15 0,10 0,05 0,02 0,10 0,03 0,08 0,02 0,04 0,59										

zusammen 11,13

Auch früher schwankte ich zwischen beiden Aufstellungen. Nach den früheren Vorstellungen war aber die Vertheilung nach Perioden entscheidend; jetzt stehen wir aber im Besitz eines vollkommeneren Kriteriums; und dass dasselbe wirklich vollkommener ist, demonstriert am besten gerade dieses Beispiel, da es den Gyps von den schwach positiven zu den sehr stark positiven Krystallen überführt, also besser mit seinen physikalischen Eigenschaften harmonirt, als es früher der Fall gewesen ist. Wir finden, dass wir jetzt auch in den schwierigsten Fällen uns orientiren können und die richtige Aufstellung auffinden.

Unter den Krystallen der chemisch analog zusammengesetzten Substanzen lassen sich, ausser isomorphen und morphotropen Beziehungen, verschiedene andere formenverwandschaftliche Beziehungen bemerken, wie dies am besten durch die polymorphen Modificationen einer und derselben Substanz repräsentirt wird. Wenn aber in den Fällen des Isomorphismus und naher Morphotropie die verwandschaftlichen Beziehungen sich auch bei unrichtiger Aufstellung entdecken lassen, da hier eben nur von der Winkelähnlichkeit sämtlicher gleicher Formen die Rede ist, so steht die Sache ganz anders in den Fällen der verwandschaftlichen Beziehungen anderer Art; hier steht stets die Frage bevor, die bestehenden Beziehungen mathematisch auszudrücken. Dazu ist aber offenbar die Kenntniss der richtigen Aufstellung unentbehrlich.

Nun gehe ich zur Behandlung der Fragen dieser Art über.

Wie in dem »Cursus der Krystallographie« umständlich dargethan wurde, lassen sich in sehr vielen Fällen die Beziehungen zwischen den Formen der polymorphen Modificationen durch einfache rationale Gleichungen ausdrücken, indem man die verschiedenen Complexe eines und desselben Körpers einfach als transformirte betrachtet, so dass der Ausdruck der Formenverwandschaft mit den gewöhnlichen Transformationsgleichungen zusammenfällt.

Die einfachsten Beziehungen dieser Art sind diejenigen, in welchen der Unterschied nur in der Hauptaxeneinheit besteht. Zum Beispiel im Anatas ist die Hauptaxeneinheit ca. dreimal länger als im Rutil, also die Umwandlungsgleichungen sind:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 : p_2 : 3p_3,$$

wo  $p$  die Indices des Rutils und  $q$  die Indices sind, welche die Flächen der respectiven Formen des Anatas erhalten hätten, wenn für denselben das Axensystem des Rutils zu Grunde gelegt sein würde.

Die physikalische Bedeutung dieser Beziehungen ist sehr gross. Wir sehen, dass im Grunde genommen die chemischen Molekeln auf ihrem Platze des dynamischen Gleichgewichtes auch nach der erfolgten Umwandlung verbleiben, aber die Bedingungen des Gleichgewichtes erweisen sich

von Grund aus verschieden; in dem Falle des Anatas fungiren drei in der Richtung der Hauptaxe neben einander gestellte Molekeln des Rutils als eine einzige.

Aber auch die Erhaltung des Platzes ist dabei keine vollständige. Wäre diese Erhaltung genau gewesen, so hätten wir für Rutil die aus Anatas abgeleiteten Winkel  $(110):(111) = 39^{\circ} 57'$ , in der Wirklichkeit ist aber dieser Winkel  $42^{\circ} 19'$ .

In dem »Cursus der Krystallographie« ist eine Reihe solcher secundärer Abweichungen verfolgt und der Beweis dargebracht, dass die secundäre Winkelabweichung bis fast  $40^{\circ}$  erreichen kann. Gerade dieser Umstand ist sehr hinderlich bei der Aufstellung der Umwandlungs- respective der Verwandtschaftsgleichungen. Erstere beziehen sich auf Polymorphe, die letzteren auf Heteromorphe.

Ich will diese Fachwörter in engere Schranken stellen.

Es sei eine Substanz  $A$  in zwei polymorphen Modificationen  $A_b$  und  $A_c$  bekannt; es seien die chemisch sehr nahe stehenden Substanzen  $B$  und  $C$ , und zwar  $B$  mit  $A_b$  und  $C$  mit  $A_c$  isomorph. Dann hätten wir sagen können, dass  $A_b$  mit  $A_c$  in verwandtschaftlichen Beziehungen des Polymorphismus,  $A_b$  mit  $B$ ,  $A_c$  mit  $C$  in verwandtschaftlichen Beziehungen des Isomorphismus (resp. der Morphotropie), und  $A_b$  mit  $C$ ,  $A_c$  mit  $B$ , ebenso wie  $B$  mit  $C$  in verwandtschaftlichen Beziehungen des Heteromorphismus stehen. Man sieht daraus, dass die Fälle der letzteren Beziehungen diejenigen sind, welche am häufigsten anzutreffen wären. Und nun ist dies wirklich der Fall.

Soeben haben wir einen Fall von sehr einfacher Beziehung des Heteromorphismus, zwischen  $SO_4Cu$ , 5 aq und  $SO_4Mg$ , 5 aq, gesehen. Die Beziehung kann annähernd durch die Verwandtschaftsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_0 : p_1 : p_2 : p_3 \quad (A)$$

ausgedrückt werden.

Einen anderen Fall haben wir schon oben in dem Beispiele Nr. 44 (S. 340) angetroffen. Da dieser besonders instructiv ist infolge der nahen verwandtschaftlichen Beziehung einer Reihe von Körpern zu echt kubischen Krystallen, so erlaube ich mir denselben umständlicher zu behandeln und die bezüglichen Verwandtschaftsgleichungen aufzustellen.

Das Beispiel bezieht sich auf die Substanz  $CsHgCl_3$ . Sie ist in drei polymorphen Modificationen bekannt: 1) einer echt kubischen, 2) einer rhombischen, zum hypohexagonalen Typus gehörenden, und 3) einer triklinen pseudokubischen.

Zuerst wollen wir die richtige Aufstellung der zweiten Substanz bestimmen, von welcher oben noch keine Erwähnung gemacht worden ist.

Die angegebenen Constanten sind:  $0,57735 : 1 : 0,40884$  und die beobachtete Combination:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>Aa</i>	
100, 010;	110, 101;	111;	201, 021;	130	
1 1	2 2	4	2 2	2	16
1 1	2 2	3	5 5	10	
1 1	1 1	1,33	0,40 0,40	0,20	6,33

In diesem Falle ist  $J = 7,92$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$  (Bogenfactor zu vernachlässigen).

$$\text{Folglich: } W = \frac{6,33}{7,92} \cos 30^\circ = 0,70.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_3 : p_1 + p_2 : 2p_1 : p_1 - p_2 \quad (\text{B})$$

fasst man die Tabelle zusammen:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	
010 $\bar{1}$ , 0110;	110 $\bar{1}$ , 1110, 0121, 021 $\bar{1}$ ;	1121;	2121	
(010) (110)	(021) (111) (100) (130)	(201)	(101)	
1 2	2 4	1 2	2 2	16
1 1	1 3	3 3	3 6	
1 2	1 2	0,33 0,66	0,50 0,33	7,82

In diesem Falle ist  $J = 8,75$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ . Folglich:  
 $W = \frac{7,82}{8,75} = 0,90.$

Nun wenden wir uns zu den Verwandtschaftsgleichungen.

Die Gleichungen für die Beziehung der Modificationen 1 und 3 sind die der Identität, d. h.

$$q_1^{(3)} : q_2^{(3)} : q_3^{(3)} = p_1^{(1)} : p_2^{(1)} : p_3^{(1)}, \quad (\text{C})$$

wo  $p$  und  $q$  gleichmässig die Indices der Formen der ersten ebenso wie der dritten ausdrücken.

Um dies anschaulich zu machen, stelle ich die von Herrn Penfield berechneten Werthe mit denjenigen zusammen, welche für die genau kubischen Krystalle gelten.

Penfield's Indices:	Berechnete Werthe:	Theoretische Werthe:	Richtige Indices:	
(110) : (1 $\bar{1}$ 0)	60° 0'	60° 0'	( $\bar{1}$ 01) : (0 $\bar{1}$ 1)	(0110) : (0011)
(021) : (02 $\bar{1}$ )	101 27½	101 32	(021) : (20 $\bar{1}$ )	(1101) : (1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ )
(111) : (1 $\bar{1}$ 1)	66 29	66 25	(012) : (120)	(1110) : (10 $\bar{1}$ 1)
(111) : (1 $\bar{1}$ 1)	36 54	36 54	(012) : (102)	(1110) : (1011)
(110) : (111)	50 43½	50 46	( $\bar{1}$ 01) : (012)	(0110) : (1110)
(100) : (111)	56 45½	56 47	(1 $\bar{1}$ 2) : (012)	(0121) : (1110)
(1 $\bar{1}$ 0) : (111)	71 33	71 34	(0 $\bar{1}$ 1) : (012)	(0011) : (1110)
(111) : (021)	36 54	36 50	(012) : (021)	(1110) : (110 $\bar{1}$ )
(100) : (201)	35 13½	35 16	(1 $\bar{1}$ 2) : (001)	(0121) : (1121)

Die Abweichung der dritten, triklinen Modification von den kubischen Krystallen ist so gering, dass sie die Grenze der möglichen Beobachtungsfehler jedenfalls nicht übersteigt, obgleich die Beschaffenheit der gemessenen Krystalle so ausgezeichnet war, dass die in der Messung erhaltenen Abweichungen von den berechneten noch geringer ausfallen.

Jedenfalls ist diese Substanz als pseudokubisch im engsten Sinne des Wortes zu betrachten.

Solche verwandtschaftlichen Beziehungen, in welchen die Verwandtschafts- (jetzt Umwandlungs-)gleichungen sich auf Identität reduciren, scheinen wenig begreiflich. Ich kann diese Thatsache nicht anders deuten, als dass hier ein Fall der physikalischen Polymerisation vorliegt; d. h.: eine Anzahl chemischer Molekel der dritten Modification sich zu einem einzigen kubischen Krystallpartikel vereinigt haben. Leider sind wir in diesem Falle über die Symmetriegrössen nicht genau orientirt. Nehmen wir an, dass für die triklin Modification die Symmetriegrösse gleich 2, und für die kubische Modification gleich 48 ist, so sind 48 Molekeln, also 24 trikliner zu einer kubischen Krystallpartikel vereinigt.

Der Umstand, dass Herr Penfield es möglich fand, der zweiten und der dritten Modificationen dasselbe Axensystem zuzuschreiben, zeigt, dass auch die zweite Modification einen dem kubischen nahe verwandten Complex besitzt, obgleich dieselbe keineswegs pseudokubisch ist, und sogar nicht dem kubischen Typus zugehörig ist, sondern dem hypohexagonalen.

Man findet sehr leicht die Umwandlungsgleichungen, welche diese zweite Modification mit den beiden vorigen verbinden. Das sind:

$$\begin{aligned} q_1^{(1)} : q_2^{(1)} : q_3^{(1)} &= q_1^{(3)} : q_2^{(3)} : q_3^{(3)} \\ &= p_0^{(2)} - p_1^{(2)} : p_0^{(2)} + p_1^{(2)} - p_2^{(2)} : p_0^{(2)} + p_2^{(2)} \end{aligned} \quad (D)$$

und umgekehrt:

$$\begin{aligned} q_0^{(2)} : q_1^{(2)} : q_2^{(2)} : q_3^{(2)} &= p_1^{(1)} + p_2^{(1)} + p_3^{(1)} : -2p_1^{(1)} + p_2^{(1)} + p_3^{(1)} : \\ &-p_1^{(1)} - p_2^{(1)} + 2p_3^{(1)} : p_1^{(1)} - 2p_2^{(1)} + p_3^{(1)} = p_1^{(3)} + p_2^{(3)} + p_3^{(3)} : \\ &-2p_1^{(3)} + p_2^{(3)} + p_3^{(3)} : -p_1^{(3)} - p_2^{(3)} + 2p_3^{(3)} : p_1^{(3)} - 2p_2^{(3)} + p_3^{(3)}. \end{aligned} \quad (E)$$

Vermittelst dieser Gleichungen ist es also leicht, die betreffenden Winkel nach den für kubische Krystalle geltenden Formeln zu berechnen, und dies ist in derselben Tabelle demonstrirt, indem in der letzten Colonne die der zweiten Modification zukommenden Indices angeführt worden sind.

Fast genau dieselben Verhältnisse lassen sich auch in der Substanz *CsHgClBr<sub>2</sub>* wiederfinden mit dem einzigen Unterschiede, dass für dieselbe die Anwesenheit der zweiten Modification nicht constatirt worden ist. Wie oben erwähnt, trifft man in der dritten Modification fast genau dieselbe Formenentwicklung. (Ist es erlaubt daraus zu schliessen, dass dieselben Verhältnisse auch für *CsHgCl<sub>2</sub>Br* sich wiederfinden würden?)

Wie zu erwarten war, weisen auch die Krystalle der Substanz  $CsHgBr_3$  ausserordentlich nahe stehende verwandtschaftliche Beziehungen zu den vorigen auf, obgleich dies nicht im Geringsten aus den gegebenen Constanten ersichtlich ist.

Dieselben sind:

$$1,0124 : 1 : 0,70715; \quad \beta = 87^\circ 7'$$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A<math>\gamma</math></i>	<i>A<math>\alpha\gamma</math>A</i>	
004; 110, 104; 111; 204; 224; 134; 264							
1	2	1	2	1	2	2	13
1	2	2	3	5	9	11	44
1	1	0,50	0,66	0,20	0,22	0,18	0,05 3,84

Man sieht, dass die Formenentwicklung sehr unregelmässig ist, und, wie zu erwarten, die Aufstellung sich als unrichtig erweist. Die Krystalle erweisen sich wieder dem hypohexagonalen Typus zugehörig.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 + 2p_3 : -p_1 + p_2 + 2p_3 : 2p_2 \quad (F)$$

fasst man die Tabelle zusammen:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A<math>\gamma</math></i>	
1000, 0401, 0110; 1101, 1011, 0211; 1121; 3121				
(204) (104) (134) (004) (110) (111) (264) (224)				
1	1	2	1	2
1	1	1	1	3
1	1	2	0,50	1
			0,66	0,50
			0,20	6,86

Natürlich ist in diesem Falle der Bogenfactor zu vernachlässigen. Für die frühere Aufstellung haben wir:  $J = 7,32$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 87^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

$$\text{Folglich: } W = \frac{3,84}{7,32} \sin 87^\circ = 0,52.$$

$$\text{Für die neue Aufstellung haben wir: } J = 8,00, \alpha = 90^\circ, \beta = 88^\circ, \gamma = 59^\circ. \text{ Folglich: } W = \frac{6,86}{8,00} \sin 88^\circ \cos 4^\circ = 0,86.$$

Nun wollen wir zeigen, dass auch dieser Complex mit dem kubischen, wenn auch nicht in so ausserordentlich naher, so doch sehr naher Verwandtschaft steht. Da es aber sehr unbequem ist, die Beziehungen jedes Mal durch eine Reihe von Worten zu bezeichnen, so bezeichne ich weiter solche Complexe einfach als isokubische.

Wenn wir wiederum den kubischen Complex mit (4) und den gegebenen mit (4) bezeichnen, so lassen sich die verwandtschaftlichen Beziehungen durch die Gleichungen

$$\begin{aligned}
& q_0^{(4)} : q_1^{(4)} : q_2^{(4)} : q_3^{(4)} \\
& = p_1^{(1)} + p_2^{(1)} + p_3^{(1)} : -p_2^{(1)} + p_3^{(1)} : p_1^{(1)} - p_2^{(1)} : p_1^{(1)} - p_3^{(1)} \quad (G) \\
& \text{und umgekehrt} \\
& q_1^{(1)} : q_2^{(1)} : q_3^{(1)} \\
& = p_0^{(4)} - p_1^{(4)} + 2p_2^{(4)} : p_0^{(4)} - p_1^{(4)} - p_2^{(4)} : p_0^{(4)} + 2p_1^{(4)} - p_2^{(4)} \quad (H) \\
& \text{ausdrücken.}
\end{aligned}$$

Um anschaulich zu machen, inwiefern der Complex dem kubischen nahe kommt, habe ich folgende Tabelle zusammengefasst.

Penfield's Indices:	Berechnete Werthe:	Theoretische Werthe:	Hypohexagonale Indices:	Kubische Indices:
(004) : (440)	87° 58½'	90° 0'	(440 $\bar{1}$ ) : (4044)	(004) : (400)
(004) : (404)	35 52	35 46	(440 $\bar{1}$ ) : (040 $\bar{1}$ )	(004) : (4 $\bar{1}$ 2)
(004) : (204)	52 30½	54 44	(440 $\bar{1}$ ) : (4000)	(004) : (444)
(004) : (444)	45 49	45 0	(440 $\bar{1}$ ) : (024 $\bar{1}$ )	(004) : (044)
(440) : (440)	90 38	90 0	(4044) : (440 $\bar{1}$ )	(400) : (040)
(404) : (434)	60 40	60 0	(040 $\bar{1}$ ) : (0440)	(4 $\bar{1}$ 2) : (4 $\bar{2}$ 4)
(204) : (221)	38 46½	39 44	(4000) : (3424)	(444) : (204)
(204) : (264)	67 28	67 47	(4000) : (4424)	(444) : (4 $\bar{2}$ 4)

Wenn somit dieser Complex wirklich für isokubisch gehalten werden kann, also in verwandtschaftlichen Beziehungen mit dem Complex (4) steht, so muss er ebenfalls heteromorph sein in Bezug auf den Complex (2).

Dieser Heteromorphismus ist durch folgende Gleichungen, welche einfach durch passende Substitutionen in die Gleichungen (D), (E), (G) und (H) sich ergeben, zum Ausdruck zu bringen, und zwar:

$$\begin{aligned}
& q_0^{(2)} : q_1^{(2)} : q_2^{(2)} : q_3^{(2)} \\
& = p_0^{(4)} : p_1^{(4)} - 2p_2^{(4)} : 2p_1^{(4)} - p_2^{(4)} : p_1^{(4)} + p_2^{(4)} \\
& \text{und umgekehrt} \\
& q_0^{(4)} : q_1^{(4)} : q_2^{(4)} : q_3^{(4)} \\
& = 3p_0^{(2)} : -p_1^{(2)} + 2p_2^{(2)} : -2p_1^{(2)} + p_2^{(2)} : -p_1^{(2)} - p_2^{(2)}.
\end{aligned}$$

Daraus folgt die angenäherte Concordanz folgender Flächen der beiden Complexe:

Den Fläch. des Complexes (4)	entsprechen	die Fläch. des Complexes (2)	Den Fläch. des Complexes (2)	entsprechen	die Fläch. des Complexes (4)
(4000)		(4000)	(4000)		(4000)
(040 $\bar{1}$ )		(0424)	(040 $\bar{1}$ )		(04 $\bar{2}$ 4)
(0440)		(0442)	(0440)		(044 $\bar{2}$ )
(0044)		(024 $\bar{1}$ )	(0044)		(024 $\bar{1}$ )
(440 $\bar{1}$ )		(4424)	(440 $\bar{1}$ )		(34 $\bar{2}$ 4)
(4440)		(4442)	(4440)		(344 $\bar{2}$ )
(4044)		(424 $\bar{1}$ )	(4044)		(324 $\bar{1}$ )

Dieses Resultat scheint mir von grösster Wichtigkeit. In der That sind die betrachteten Complexe so zu sagen zufällig isokubische; aber nur

infolgedessen war es möglich gewesen, die, wenn auch ziemlich einfachen, heteromorphen Beziehungen zu offenbaren. Mir scheint es fast unmöglich, dieselben aus directem Vergleiche der beiden Complexe zu entdecken. Das ist also der Hinweis darauf, eine wie ausserordentlich grosse Zahl von wirklich bestehenden verwandtschaftlichen Beziehungen verborgen bleibt und auf die Methoden wartet, sie zu offenbaren. Dieser Fall veranlasst uns, besonders die isokubischen Complexe zu berücksichtigen.

Dieselben sind ziemlich stark vertreten, und, wie es scheint, besonders zwischen den chemischen Verbindungen von einfacherer Zusammensetzung. Dies wäre aber auch zu erwarten, wie in meiner Notiz »Aus dem Gebiete des Hypothetischen«<sup>1)</sup> erklärt wurde.

In dem »Cursus der Krystallographie« ist der Beweis erbracht, dass die Complexe wenigstens der meisten chemischen Elemente isokubisch sind. Die Mineralogie mit ihren einfacheren Verbindungen hat einen viel grösseren Betrag an echt kubischen Complexen gestellt, als die organische Chemie.

Endlich das letzte Glied dieser höchst interessanten Krystallreihe, von der Zusammensetzung  $CsHgBrJ_2$ , hält Herr Penfield für isomorph mit dem vorigen Gliede, aber offenbar mit Unrecht.

Er giebt folgende Constanten:  $0,978 : 4 : 0,743$ ;  $\beta = 87^\circ 34'$  an und folgende zu arme Combination:

H		A $\alpha$	Aa $\alpha$	
040, 004;		320;	034	
1	1	2	2	6
1	1	13	25	
1	1	0,16	0,08	2,24

In diesem Falle ist  $J = 4,5$ ,  $\alpha = 6$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 87^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

Folglich:  $W = \frac{2,24}{4,5} \frac{\text{arc tang } 6}{90} \sin 87^\circ = 0,44$ .

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 8p_1 : 12p_2 + 9p_3 : 18p_3 : -12p_2 + 9p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H		D	
040 $\bar{1}$ (040), 0410(034);		110 $\bar{1}$ (320), 0421(004)	
1	2	2	1
1	1	1	3
1	2	1	0,33
			4,33

In diesem Falle ist  $J = 5,0$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 87^\circ$ ,  $\gamma = 58^\circ$ . Folglich:

$$W = \frac{4,33}{5,0} \frac{\text{arc tang } 6}{90} \sin 87^\circ \cos 2^\circ = 0,78.$$

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 81, 47.



Aber auch jetzt können wir verwandtschaftliche Beziehung zum kubischen Complex bemerken und dieselbe durch die Gleichungen:

$$q_1^{(1)} : q_2^{(1)} : q_3^{(1)} \\ = 2p_0^{(s)} + p_1^{(s)} + p_2^{(s)} : 2p_0^{(s)} + p_1^{(s)} - 2p_2^{(s)} : 2p_0^{(s)} - 2p_1^{(s)} + p_2^{(s)}$$

und umgekehrt:

$$q_0^{(s)} : q_1^{(s)} : q_2^{(s)} : q_3^{(s)} \\ = p_1^{(1)} + p_2^{(1)} + p_3^{(1)} : 2p_1^{(1)} - 2p_3^{(1)} : 2p_1^{(1)} - 2p_2^{(1)} : -2p_2^{(1)} + 2p_3^{(1)}$$

ausdrücken.

Um den Annäherungsgrad anschaulich darzustellen, habe ich die Tabelle zusammengefasst:

Penfield's Indices:	Gemessene Werthe:	Theoretische Werthe:	Hypohexagonale Indices:	Kubische Indices:
(100) : (001)	87° 3½'	90° 0'	(1000) : (0101)	(111) : (112)
(320) : (320)	66 8	70 32	(1101) : (1101)	(110) : (114)
(010) : (034)	60 54	60 0	(0101) : (0110)	(112) : (211)
(320) : (034)	72 22	73 13	(1101) : (0110)	(110) : (211)
(320) : (034)	76 16	73 13	(1101) : (0110)	(111) : (211)

Wir ersehen daraus, dass der Annäherungsgrad kein zu grosser ist, aber er steht doch genau eben so nahe, wie die Annäherung der Complexe überhaupt, welche Herrn Penfield bewogen haben, den Isomorphismus anzuerkennen.

Natürlich können wir jetzt wieder die heterogenen Verhältnisse des Complexes (5) zu dem (2) eben so durch Gleichungen ausdrücken, wozu einfache Substitution nöthig ist.

Wir erhalten:

$$q_0^{(2)} : q_1^{(2)} : q_2^{(2)} : q_3^{(2)} \\ = -2p_0^{(s)} + p_1^{(s)} + p_2^{(s)} : 2p_1^{(s)} - p_2^{(s)} : p_1^{(s)} - 2p_2^{(s)}$$

und umgekehrt:

$$q_0^{(s)} : q_1^{(s)} : q_2^{(s)} : q_3^{(s)} \\ = 3p_0^{(2)} : -2p_1^{(2)} - 2p_2^{(2)} : -4p_1^{(2)} + 2p_2^{(2)} : -2p_1^{(2)} + 4p_2^{(2)}.$$

Daraus folgt die angenäherte Concordanz folgender Flächen der beiden Complexe:

Die Fläch. des Complexes (5)	entsprechen	den Fläch. des Complexes (2)	Die Fläch. des Complexes (2)	entsprechen	den Fläch. des Complexes (5)
(1000)		(1000)	(1000)		(1000)
(0101)		(0121)	(0101)		(0121)
(0110)		(0211)	(0110)		(0211)
(0011)		(0112)	(0011)		(0112)
(1101)		(2121)	(1101)		(3242)
(1110)		(2211)	(1110)		(3422)
(1011)		(2112)	(1011)		(3221)

Der Vergleich dieser Tabelle mit der vorigen zeigt, dass die Complexe (4) und (5) nicht nur keineswegs durch Isomorphismus verbunden sind, sondern in dem letzteren die Hauptaxenheit zweimal kürzer angenommen werden muss. Also kann der Heteromorphismus dieser beiden Complexe durch die Gleichungen:

$$q_0^{(4)} : q_1^{(4)} : q_2^{(4)} : q_3^{(4)} = 2p_0^{(5)} : p_1^{(5)} : p_2^{(5)} : p_3^{(5)}$$

ausgedrückt werden.

Ich stelle mir hier keineswegs die Aufgabe, die Heteromorphismusfrage systematisch zu behandeln. Allein schon das eben besprochene Beispiel muss zeigen, wie schwierig es ist, die heteromorphen Beziehungen aufzufinden und mit Sicherheit zu constatiren. Es ist aber zu erwarten, dass sie nach und nach als eine der allgemeinsten Erscheinungen zu Tage treten werden. Aber ich halte es für zweckmässig, hier noch ein Paar Beispiele aus den verschiedensten Theilen der Chemie näher zu betrachten.

Als erstes Beispiel nehme ich die von Herrn Eichengrün untersuchten Krystalle von salzsaurem und bromwasserstoffsäurem Anhydroecgonindibromid<sup>1)</sup>, und zwar die monokline Modification.

Die angegebenen Constanten der letzteren sind:

$$1,8065 : 1 : 3,3204; \beta = 89^\circ 47'$$

und die beobachtete Combination:

H		D		C	
004, 100;		101, 101̄, 110;		112̄	
1	1	1	1	2	8
1	1	2	2	2	6
1	1	0,50	0,50	1	0,33 4,33

Trotz der so schönen Formenentwicklung erweist sich die Aufstellung nicht richtig. Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_3 : p_1 + p_2 : 2p_2 : -p_1 + p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H			D		
Nr. 69. 1000(001), 0101̄(100), 0110(110); 1101̄(101), 1101̄(101̄), 1110(112̄)					
1	1	2	1	1	2
3	1	1	1	1	1
1	1	2	0,50	0,50	1 6,0

Die Entwicklung ist ideell; wenn man noch in Betracht zieht, dass  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 60^\circ$ , so ist ersichtlich, dass hier der Fall der absolut sicheren Aufstellung vorliegt, für welchen  $W$  fast gleich 1 ist.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 19, 376.



Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 : p_1 - p_2 : p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

<i>H</i>		<i>D</i>		<i>O</i>		<i>A</i>	
001(001), 100(110); 101(112), 110(010); 111(101), 111(011); 201(111)							
1	2	4	1	2	2	4	
1	1	2	2	3	3	5	
1	2	2	0,50	0,66	0,66	0,80	7,62

Die Annäherung an die kubischen Krystalle bei dieser Aufstellung wird durch die folgende Tabelle veranschaulicht:

Eakle's Indices:	Von Demselben berechnete Werthe:	Von Marignac beobachtete Werthe:	Theoretische Werthe:	Richtige Indices:
(001) : (011)	55° 6'	55° 6'	54° 44'	(001) : (111)
(110) : (110)	89 42	—	90 0	(100) : (010)
(001) : (112)	45 26	45 30	45 0	(001) : (101)
(001) : (111)	63 49	63 45	63 26	(001) : (201)
(001) : (101)	55 14	—	54 44	(001) : (111)
(110) : (011)	54 40	54 34	54 44	(100) : (111)

Hier liegt also ein Beispiel vor, wie durch obligatorische, aber rein willkürliche Forderungen so wichtige Verhältnisse wie die des Isomorphismus verloren gehen.

Der Complex des *Na*-Salzes weicht schon von diesem ab, aber, wie zu erwarten, steht zu ihm in Beziehung des nahen Heteromorphismus. Die angegebene Aufstellung, welche zur Combination: (001), (110), (111) geführt hat, muss als die richtige anerkannt werden.

Dieselben Gleichungen, welche für das *Am*-Salz als Transformationsgleichungen fungiren, werden jetzt zu Verwandtschaftsgleichungen, und dann wird die Annäherung an kubische Krystalle ersichtlich, wie dies durch folgende Tabelle veranschaulicht werde.

Formen:	Berechnete Winkelwerthe:	Theoretische Winkelwerthe:	Kubische Indices:
(110) : (110)	84° 16'	90° 0'	(100) : (010)
(110) : (111)	27 38	26 34	(100) : (201)
(001) : (111)	62 22	63 26	(001) : (201)
(001) : (101)	54 47	54 44	(001) : (111)

Auch das *Ag*-Salz zeigt eine Verwandtschaft, obgleich es schon zum hypohexagonalen Typus gehörig ist.

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,4446 : 1 : 1,3072$$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>Aa</i>
004; 011, 104; 103		
1	2 2	2 7
1	2 2	10
1	1 1	0,2 3,2

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : p_1 + p_3 : 2p_1 : p_1 - p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

<i>H</i>	<i>D</i>
010 $\bar{1}$ (001), 0110(104); 110 $\bar{1}$ (011), 021 $\bar{1}$ (103)	
1 2	2 2 8
1 1	1 3
1 2	1 0,66 4,66

Auch hier ist es leicht, die Annäherung an einen isokubischen Complex zu constatiren, indem man folgende Gleichungen des Heteromorphismus annimmt:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 : p_1 - 2p_2 : 2p_0.$$

Die Annäherung an den kubischen Complex wird durch die Tabelle veranschaulicht.

Eakle's Indices:	Berechnete Werthe:	Theoretische Werthe:	Hypohexagonale Indices:	Kubische Indices:
(001):(104)	71°20'	71°34	(010 $\bar{1}$ ):(0110)	(110):(2 $\bar{1}$ 0)
(004):(011)	52 35	54 44	(010 $\bar{1}$ ):(110 $\bar{1}$ )	(110):(112)
(001):(103)	44 37	45 0	(010 $\bar{1}$ ):(021 $\bar{1}$ )	(110):(100)

Man ersieht aus diesen Werthen, dass dieser Krystall höchst positiv ist in Bezug auf die Axe [010 $\bar{1}$ ] (früher 004). Dementsprechend sind diese Krystalle dünntafelig nach (010 $\bar{1}$ ).

Unter den besonderen Arten der Formenverwandtschaft hat A. Scacchi noch die Polysymmetrie unterschieden<sup>1)</sup>. Als Hauptbeispiel hat ihm dazu das Kaliumsulfat gedient, welches rhombisch krystallisirt und als hypohexagonaler Krystall den echten hexagonalen Krystallen sehr nahe steht und für pseudohexagonal gehalten wird. Natriumhaltiges Kaliumsulfat erweist sich als genau hexagonal. Und nun zeigen die Krystalle vollständige Analogie (in Formenentwicklung, was durch gleiche Indices der Hauptformen repräsentirt wird) und überhaupt solchen Grad von Verwandtschaft, dass bei gemeinschaftlicher Krystallisation die einen sich auf den anderen in gleicher Orientirung absetzen. A. Scacchi selbst will zwar Polysymmetrie von Polymorphismus wesentlich unterscheiden, aber dem, glaube

1) Della polisimmertia dei cristalli, Napoli 1863.

ich, können wir nicht beipflichten. In der That, als Hauptmomente dieses Unterschiedes führt Derselbe folgende Eigenschaften an<sup>1)</sup>: 1) »l'analogia delle facce nei cristalli di tipo diverso dedotta dalle misure goniometriche e dalle condizioni di clivaggio; 2) la particolare maniera di allogarsi, quando si congiungono, gli uni verso gli altri i cristalli di tipo diverso con le rispettive facce analoghe parallele«.

Nun aber verstehen wir unter dem Wort »Polymorphismus« jede mögliche Verschiedenheit in den Complexen der Krystalle derselben chemischen Zusammensetzung, unabhängig davon, ob solche besondere Eigenschaften zum Vorschein kommen oder nicht. Polysymmetrie würde also jedenfalls nur als eine besondere Art des Polymorphismus aufzufassen sein, und nur in diesem Sinne kann ich diesen Begriff gelten lassen und besprechen.

Bei dem damaligen Stande der Krystallographie, als man sogar von Symmetrieelementen und Symmetriearten noch so gut wie gar nichts wusste (ich meine in breiteren wissenschaftlichen Kreisen) und um so weniger die Symmetrieeigenschaften von den Syngonieeigenschaften unterschied, konnte jenes Fachwort annehmbar erscheinen. Jetzt ist das schon nicht mehr der Fall und das Wort muss durch Polysyngonie ersetzt werden, ohne dabei die Priorität der Aufstellung des betreffenden Begriffes anzurühren.

Wir haben trotz der wenigen in Betracht gekommenen Beispiele doch einen dahin gehörigen Fall angetroffen, und zwar den der ersten Modification des Salzes  $CsHgCl_3$  in Bezug auf die dritte<sup>2)</sup>.

Unter anderen Beispielen der Polysyngonie führt Scacchi das Verhältniss von Orthoklas zu Albit an. Es wäre richtiger, von dem Verhältniss des Orthoklas zu Mikroklin zu sprechen, denn das Verhältniss des Orthoklas zu Albit ist schon ein Beispiel anderer Art, da hier Substanzen von verschiedener Zusammensetzung vorliegen. Diese Art der Verwandtschaft verhält sich zu Isomorphismus und Morphotropie gerade so, wie die Polysyngonie zum Polymorphismus. Deswegen erlaube ich mir, diese besondere Art von Isomorphismus durch Isopolysyngonie zu bezeichnen.

Wie Polysyngonie als eine besondere Erscheinungsart von physikalischer

1) Della polisimetria dei cristalli, Napoli 1863, 117.

2) Was dagegen die Krystalle des Na-haltigen Kaliumsulfats anbetrifft, so habe ich auf Grund der genetischen Beobachtungen (in der Arbeit »Ueber den Einfluss der verdrängenden Beimischungen auf die Krystallisation«) den Beweis geliefert, dass hier eigentlich keine zwei besonderen Modificationen vorliegen, sondern als Folge des besonders raschen Wachsthumes ein molekularer, den ganzen Krystall durchdringender Zwillingsbau nach dem für diese Substanz bekannten Zwillingsgesetze. Das Beispiel kann als Illustration dafür dienen, dass in manchen Fällen die Mallard'sche Auffassung ganz zutreffend ist.

Polymerie anzusehen ist, so wäre Isopolysynгонie als Isomorphismus sehr nahe stehender, aber physikalisch polymerer Substanzen aufzufassen.

Wir haben schon mehrere Fälle der Isopolysynгонie angetroffen. Dazu gehören die verwandtschaftlichen Beziehungen der Krystalle der Reihe  $CsHgCl_3$ ,  $CsHgClBr_2$ , und zwar die Beziehung der Modification (1) zu (3), ebenso wie überhaupt der kubischen und triklinen Glieder dieser Gruppe. Hierzu gehört auch die Beziehung der Krystalle der jodsauren Metalle und zwar deren kubischen Glieder zu den rhombischen (S. 430). Es scheint überhaupt dieses Verhältniss in der Natur weit verbreitet, und deshalb erlaube ich mir noch einige Beispiele anzuführen, welche mir ganz zufällig bei der allgemeinen Uebersicht ins Auge sprangen.

Als erstes Beispiel wähle ich die von Herrn Wyrouboff untersuchten Doppelsalze  $KLiSO_4$  und  $AmLiSO_4$ <sup>1)</sup>. Das erste Salz ist, wie allgemein gut bekannt ist, hexagonal, das zweite aber rhombisch, und dabei steht es den hexagonalen Krystallen so nahe, dass Herr Wyrouboff nur aus der Formenentwicklung und den optischen Eigenschaften die Synгонiefolge zu lösen vermochte.

Da, den obligatorischen Bedingungen sich unterordnend, Herr Wyrouboff nothwendigerweise die Formen als solche des kubischen Typus behandeln musste, so ist die von ihm angegebene Aufstellung natürlich die unrichtige.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1 : 1,7298 : 1,6678$$

und die beobachtete Combination:

H	D	O	A	C	
004, 040;	440, 044;	444;	024;	124	
1 1	2 2	4 4	2 2	4 4	16
1 1	2 2	3 3	5 5	6 6	
1 1	1 1	1,33	0,40	0,66	6,39

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_3 : p_1 + p_2 : 2p_1 : p_1 - p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H	D	A	B	
1000, 0440, 0404;	4440, 4404;	2404;	2324	
(001) (440) (040)	(444) (024)	(044)	(124)	
1 2 1	4 2	2 4	4 4	16
1 1 1	4 4	4 4	10	
1 2 1	2 4	0,5	0,4	7,9

Der Complex steht demjenigen des Kaliumsalzes sehr nahe, da hier der Winkel  $(1000) : (4404) = 62^\circ 32'$  und dort  $62^\circ 48'$  ist.

<sup>1)</sup> Aus Bull. Soc. minéral. de France 3, 198 f.; Ref. in dieser Zeitschr. 8, 633.

Das zweite Beispiel bezieht sich auf die Krystalle der zusammengesetzten Salze  $Am_2Cr_2O_7.HgCl_2$  (wasserfrei? nach Wyruboff) und  $K_2Cr_2O_7.HgCy_2$ , 2 aq, welche ebenfalls von Herrn Wyruboff untersucht wurden.

Ogleich sich Herr Wyruboff der zwischen diesen beiden Salzen bestehenden Beziehungen der Isopolysynгонie schon bewusst war, so erweisen sich doch die beiden Aufstellungen als unrichtig.

Für das erste Salz hat v. Zepharovich<sup>1)</sup> die Constanten gegeben:

$$1,2703 : 1 : 1,9658; \beta = 84^\circ 3'.$$

Die angegebene Combination ist:

<i>H</i>		<i>D</i>			<i>O</i>	<i>A</i>				<i>C</i>	
100, 001;		110, 101, 011;			111;	120, 102, 102, 012;				112	
1	1	2	1	2	2	2	1	1	2	2	17
1	1	2	2	2	3	5	5	5	5	6	
1	1	1	0,50	1	0,66	0,40	0,20	0,20	0,40	0,33	6,69

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = 2p_2 : p_3 : 2p_1$$

fasst man folgende Tabelle zusammen:

H			D			O	A				B	
001, 010;	(100)	(001)	101, 011, 011, 110;	(102)	(102)	111;	201, 012, 210;	(120)	(101)	(011)	212	
(100)		(001)	(102)		(012)	(112)	(120)		(011)	(111)		
1	1		2	1	1	2	2	1	2	2	2	17
1	1		2	2	2	3	5	5	5	5	9	
1	1		1	0,50	0,50	1	0,66	0,40	0,20	0,40	0,22	6,88

Die Zunahme des Werthes ist ziemlich unbedeutend, aber die Zunahme der Wahrscheinlichkeit ist bedeutender, da jetzt der Winkel  $\gamma$  anstatt  $76^\circ$  den Werth  $88^\circ$  erhält.

Für das zweite Salz hat Herr Wyruboff die Constanten  $b : a : c = 1,2594 : 1 : 1,8825$  bestimmt, und die Combination:

H			D		A	
001, 100, 010;			110, 011;	102		
1	1	1	2	2	2	9
1	1	1	2	2	5	
1	1	1	1	1	0,40	5,40

angeführt. Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen  $q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 : p_3 : 2p_2$  fasst man die Tabelle zusammen:

H			D		A	
010(001), 100(100), 001(010);	1	(100)	101(110), 110(102);	012(011)		
(100)		(100)	(102)	(011)		
1	1	1	2	2	2	9
1	1	1	2	2	5	
1	1	1	1	1	0,40	5,40

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. k. k. Akad. in Wien 1860, 39, 17.



Der Werth der Aufstellung ist zwar derselbe, aber die Wahrscheinlichkeit nimmt bedeutend zu, da der Winkel  $\gamma$  jetzt anstatt  $76^\circ$  den Werth  $86^\circ$  erhält.

Die grosse Winkelähnlichkeit der beiden Salze, auf welche schon Herr Wyruboff hingewiesen hat, bleibt fortbestehen auch bei richtiger Aufstellung.

Das folgende Beispiel entnehme ich den schönen Untersuchungen Dufet's über die Krystalle der zusammengesetzten Salze; einerseits  $Pt(NO_2)_4Cl_2K_2$  und  $Pt(NO_2)_4Br_2K_2$ , andererseits:  $Pt(NO_2)_3Br_3K_2$  und  $Pt(NO_2)_2J_4K_2$ <sup>1)</sup>.

Für das erste Salz sind die Constanten

$$1,021 : 1 : 1,322; \beta = 102^\circ 16'$$

angegeben und die beobachtete Combination:

<i>H</i>			<i>D</i>		
001, 100, 010;			111, 111		
1	1	1	2	2	
1	1	1	3	3	
1	1	1	0,66	0,66	4,32

Für das zweite Salz sind die Constanten:

$$1,0108 : 1 : 1,3927; \beta = 100^\circ 31' 20''$$

angegeben und die beobachtete Combination mit der vorigen identisch.

Nicht nur die Aufstellung, sondern auch die Einstellung entspricht vollkommen den jetzt ermittelten Forderungen.

Die beiden anderen Salze sind rhombisch und ist die für dieselben gegebene Aufstellung ebenfalls die richtige, aber nur die Einstellung ist gemäss den Gleichungen

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 : p_3 : p_2$$

zu ändern. Dann erhalten die Constanten die Reihenfolge:

$$0,73437 : 0,65240 : 1 = 1,1208 : 1 : 1,5262$$

$$\text{resp. } 0,78744 : 0,64209 : 1 = 1,2263 : 1 : 1,5574$$

und die beobachtete Combination für die beiden Salze wird durch die Formen {100}, {001}, {010}, {111} vertreten.

Die verwandtschaftlichen Beziehungen werden jetzt insofern verdunkelt, als der Fall der Isopolysynonie nicht dem Isomorphismus, sondern der echten Morphotropie entsprechen würde.

Es wäre vielleicht erlaubt, noch ein Beispiel der Polysynonie anzuführen. Ich entnehme dasselbe den Untersuchungen von Herrn Linck

1) Aus Bull. d. l. Soc. franç. de Minéral. 15, 106 ff.; Ref. in dieser Zeitschr. 28 495, 496.

über die Krystalle des Salzes von der Zusammensetzung  $9WO_3, 2CdO, B_2O_3, 6H_2O, 12 aq$ , welche in zwei Modificationen auftreten, in trikliner und monokliner<sup>1)</sup>.

Für die monokline, heller gefärbte Modification sind die Constanten

$$1,3321 : 1 : 1,1383; \quad \beta = 57^\circ 47' \quad \text{angegeben.}$$

Schon aus der grossen Anorthosität kann man schliessen, dass die Aufstellung unrichtig sein muss und in der Wirklichkeit der Krystall dem hypohexagonalen Typus angehört.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : p_3 : -p_1 : -p_1 - p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

$$\begin{array}{ccc} \text{Nr. 69.} & H & D \\ & 010\bar{1}(001), 00\bar{1}\bar{1}(100), 1000(010), 0110(\bar{1}04); & 110\bar{1}(011). \end{array}$$

Für die triklone, dunkler gefärbte Modification sind die Constanten:

$$0,6261 : 1 : 0,4398; \quad \alpha = 114^\circ 56', \quad \beta = 92^\circ 42', \quad \gamma = 94^\circ 57'$$

angegeben.

Auch diese Modification erweist sich zum hypohexagonalen Typus gehörig.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = -p_2 - p_3 : +p_1 + p_3 : 2p_3 : -p_1 - p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

$$\begin{array}{ccc} \text{Nr. 70.} & H & D \\ & 1000(010), 010\bar{1}(100), 0011(\bar{1}\bar{1}\bar{1}); & \bar{1}10\bar{1}(110), \bar{1}110(111), \bar{1}121(004). \end{array}$$

Fig. 69.

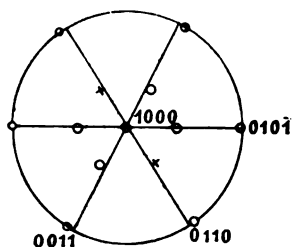
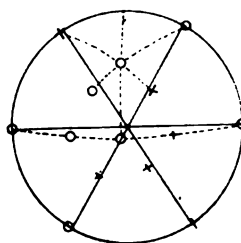


Fig. 70.



Hier ist die Form (19.19.20) einfach durch (111) ersetzt, da natürlich dieselbe nur eine die letztere substituierende vicinale Form ist.

Um die Verwandtschaft dieser beiden Complexe anschaulich darzustellen, habe ich dieselben in den Diagrammen Fig. 69 und 70 dargestellt.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 12, 443.

Die Verwandtschaft ist keine besonders nahe und entspricht genau demjenigen Grade, welcher durch das Fachwort *Morphotropie* bezeichnet wird. Da aber hier zwei chemisch identische Substanzen vorliegen, welche zu verschiedenen Syngoniearten gehören, so haben wir gerade den Fall der Polysyngonie im erweiterten Sinne des Wortes.

In der triklinen Modification ist noch die Form  $\{5\bar{4}0\}$  angeführt, welche ich in dem Diagramm durch  $\{1011\}$  (früher  $\{1\bar{7}0\}$ ) ersetzte<sup>1)</sup>.

In diesem letzten Beispiele sind wir zum ersten Male complicirten Indices begegnet. Wenn auch nicht so oft, so kommen doch solche Formen nicht zu selten in den Krystallbeschreibungen vor, und nun will ich deren Bedeutung besprechen, und dies ist für die vorgestellte Aufgabe um so wichtiger, als dieselben den Werth der Aufstellung erniedrigen.

Die kritische Uebersicht des grossartigen, mir zu Gebote stehenden Materials hat gezeigt, dass in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle wir fast nur die einfachsten Formen entwickelt finden, so dass die Formenentwicklung mehr oder weniger der ideellen nahe kommt. Nur für die stark entwickelten und besonders für höchst negative und positive Krystalle ist dies stets nicht der Fall. Uebrigens ist dies nach der Theorie der Krystallstructur vorauszusehen gewesen.

Unter denjenigen Fällen, wo das Erscheinen von Formen mit hohen Parametern die Regelmässigkeit der Formenentwicklung durchbricht, unterscheide ich 1) die Fälle, in welchen die Angabe solcher Formen auf einem Missverständniss beruht und nur Folge eines Versehens seitens des Autors ist, 2) die Fälle, in welchen dies eine Folge der Unrichtigkeit der Aufstellung ist, und 3) die Fälle, in welchen weder 1) noch 2) statthat, und wo die Aufhebung der Regelmässigkeit der Formenentwicklung in der Natur der Sache selbst ihren Grund findet.

Was die Fälle erster Art anbetrifft, so ist es leider ausserordentlich schwer dies zu constatiren. In der überwiegenden Mehrzahl haben wir keine Möglichkeit, die Angaben des Autors zu verificiren; wir können dies nur in Bezug auf die Rechnungen ausführen; wenn aber ein Versehen darin besteht, dass der angegebene Winkel sich nicht auf dasjenige Flächenpaar bezieht, an welchem er wirklich erhalten wurde, so ist überhaupt der Weg der Verification eines solchen Versehens ausgeschlossen.

Als Beispiel davon kann ich auf die Resultate der Untersuchungen der Cuminsäure seitens verschiedener Autoren hinweisen. Herr Groth hat gezeigt, dass bei demjenigen Autor, welcher die Formen mit complicirten

1) Es ist leicht begreiflich, was unter den Wörtern *Polysymmetrie* und *Iso-polysymmetrie* zu verstehen ist. Leider konnte ich noch nicht die hierzu gehörenden Thatsachen sammeln.

Indices angeführt hat, offenbar eine Verwechslung stattgehabt hatte <sup>1)</sup>. Natürlich kommt es sehr selten vor, dass einem Autor die Resultate der Untersuchungen des Anderen unbekannt geblieben sind. Aber ich bin überzeugt, dass die Fälle dieser Art nicht so ausnahmsweise vorkommen und dass viele von den angegebenen Formen mit hohen Parametern sich auf Versehen beruhend erweisen.

Auf einige Fälle von Rechnungsfehlern wurde schon oben hingewiesen und sogar ein Fall erwähnt, wo solche Fehler so zusammengehäuft sind, dass es unmöglich wurde, das Diagramm zu construiren (S. 390) <sup>2)</sup>.

Die Beispiele zweiter Art, wo grosse Parameter als Resultate der unrichtigen Aufstellung erscheinen, sind in unzähliger Menge vorhanden. Solche Beispiele waren in der »Kritischen Uebersicht«, und eine genügende Anzahl davon wurde schon oben angeführt.

Trotz alledem bleibt noch eine lange Reihe von Fällen, in welchen auch bei richtiger Aufstellung die Parameter mancher Formen hoch bleiben und sogar in der richtigen Aufstellung noch gesteigert werden.

Nun erweist es sich, dass in den meisten Fällen dieser Art die Indices einer wichtigen Form des Complexes sehr nahe kommen, und dabei kann diese Form schon constatirt vorkommen oder sogar dies nicht der Fall sein.

Ich erlaube mir eine Reihe hierhergehörender Fälle der »Kritischen Uebersicht« zu entnehmen:

Mineral:	Aufstellung		Anmerkung:
	frühere:	richtige:	
Akanthit	554	5.9.10.1	Form 1220 anwesend
-	534	3.9.10.1	- 1330 abwesend
-	504	0.9.10.1	- 0110 anwesend
Chalkosin*	052	4.5.0.5 }	- 1107 -
-	053	6.5.0.5 }	
Frieselit*	043	8909	- 1107 abwesend
Argentopyrit*	4.12.0	0.13.2.77	- 0107 anwesend
Myargyrit	922	4.0.11	- 103 -
-	576	13.7.0	- 100 -
-	72.5.20	25.15.8	- 321

1) Diese Zeitschr. 6, 537. Solche Verwechslungen geschehen sehr leicht bei der Anwendung der alten goniometrischen Methode und sind sogar bei solchen Autoritäten zu treffen, wie der berühmte Mitscherlich (beispielsweise erlaube ich mir, an die Angabe Brugnatelli's betreffend Pikrinsäure in dieser Zeitschr. 24, 275 zu erinnern). Die Universalmethode allein garantirt vor solchen Versehen, welche sonst nur durch grosse Anstrengung vermieden werden können.

Ueberhaupt sind die in meiner allgemeinen krystallographischen Uebersicht so oft vorkommenden Widersprüche in den angeführten Winkelwerthen die unangenehmste und hinderlichste Sache.

2) Hierzu ist auch Beispiel 10 (S. 336) hinzuzurechnen. Das nur auf einigen Zahlen beruhende Diagramm ist ganz problematisch.

Mineral:	Aufstellung		Anmerkung:
	frühere:	richtige:	
Xanthokon*	554; 554	4.5.5.0; 4.0.5.5	Form 0410 an- 0044 abwesend
Valentinit	044	8407	Form 4000 -
Tridymit	8498	8.24.27.3	- 1330 anwesend
Brookit	3.4.12	4.9.12.3	- 4234 abwesend
-	4.10.13	20.24.26.5	- 4454 anwesend
-	7.5.14	5.14.14.0	- 1330 -
-	089	16.9.18.9	- 2124 -
-	949	8.27.18.9	- 1324 -
Hydrargyllit	920	0.11.4.7	- 0312 abwesend
-	870	0.15.14.7	- 0410 anwesend
Fiedlerit*	440	5066	- 4044 abwesend
-	450	25.0.24.24	
-	477	35.35.52.17	
Linarit	19.0.20	0.39.20.79	- 0217 -
Kieserit	229	4.7.7.77	- 1273 abwesend
Descloizit	644	4.10.12.2	- 0410 anwesend
-	864	4.14.16.2	
-	782	2.15.14.7	
Allaktit*	252	5407	- 4407 abwesend
-	504	0879	- 0407 anwesend
Roselith	323	6767	- 4410 -
-	323	6767	- 4044 -
-	323	6767	- 7044 -
Beudantit	5.5.10.2	14.7.7	- 400 -
Homilit*	424	184	- 024 abwesend
-	424	184	- 024 anwesend
Topas	560	0.11.10.7	- 0410 -
-	774	4.14.14.0	- 0410
Liëvrit	540	0.9.10.4	- 0410 -
-	106	12.4.2.4	- 1000 -
Prolectit	409	0.5.8.73	- 0235 abwesend
Humit	706	0.13.12.1	- 0410 anwesend
Klinohumit*	11.0.4	0.7.75.8	- 0727 abwesend
Willemitt	3364	4.10.4	- 040 anwesend
Diopas	4456	2.11.5	- ?

Durch \* sind die Fälle bezeichnet, in welchen, den hier entwickelten Principien folgend, die Aufstellung resp. Einstellung einer Aenderung unterzogen werden musste. Z. B. für Fiedlerit sind jetzt die Transformationsgleichungen

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 5p_2 : 5p_3 : 6p_1 + 4p_3$$

zur Anwendung zu bringen.

Diese Zusammenstellung lehrt uns, dass fast jedes Mal, wenn die unrichtigen Indices durch die richtigen von höherem Parameter ersetzt werden, dieselben einer wichtigen Form des Complexes angenähert sind, und es kommt sogar oft vor, dass gerade diese wichtige Fläche abwesend ist, was höchst unwahrscheinlich erscheint. Die Thatsache lässt sich ganz gut begreifen, wenn man in Rücksicht zieht, dass diesen Flächen nicht eigentlich eine selbständige Bedeutung zukommt, sondern dieselben nur als die wichtigen Formen vicariirende oder sogenannte Vicinalflächen aufzufassen sind.

Dass die Vicinalformen eben als vicariirende zu betrachten sind, scheint mir auf dem Erfahrungswege unwiderleglich bewiesen. Mehrmals schon habe ich die Wichtigkeit der Arbeit von Miers hervorgehoben, welcher durch directe goniometrische Messungen bewiesen hat, dass unter veränderten Umständen der Krystallisation, welche eine Aenderung in der Formenentwicklung nach sich ziehen muss, stets zuerst die Vicinalflächen und zwar sprungsweise entstehen, und durch eine Reihe solcher Sprünge endlich das Gleichgewicht zwischen dem Krystall und der angrenzenden Lösung hergestellt wird. Auch ich selbst habe zahlreiche Versuche angestellt, welche zu demselben Schlusse führen. Besonders lehrreich scheint mir der Versuch der Auflösung von Kochsalzkrystallen von einem inneren Punkte aus, unter welchen Umständen die normale Formenentwicklung in hohem Grade gestört wird.

In der Arbeit »Krystallogenetische Beobachtungen und Experimente« habe ich gezeigt, dass unter solchen Verhältnissen zuerst eine sphärische Form entsteht, welche nach und nach durch Vicinalflächen ersetzt wird.

Eine Reihe wichtiger specieller Untersuchungen, unter welchen die klassischen Beobachtungen Max Schuster's über die Formenentwicklung des Danburits an den ersten Platz zu stellen sind, haben streng bewiesen, dass die Vicinalflächen stets durch rationale Indices sich ausdrücken lassen. Hierzu sind auch die Indicesbestimmungen der Aetzflächen hinzuzurechnen, da eigentlich sie dieselbe Thatsache bestätigen.

Von dem Standpunkte der Theorie der Krystallstructur ist Anderes nicht möglich, da irrationale Flächen eben unmögliche sind. Mit dieser Thatsache in ungetrenntem logischen Verband steht die von Hrn. Miers constatirte sprungsweise Entstehung der Vicinalflächen, da eine continuirliche Aenderung in der Lage der Flächen bedeuten würde, dass in den Zwischenstadien irrationale Flächen entstehen, und das ist unmöglich<sup>1)</sup>.

---

4) Dieselben Thatsachen scheinen mir von grösster Wichtigkeit auch für den praktischen Mineralogen und sogar für den Bergingenieur, da die Constatirung des Vorhandenseins solcher Flächen als Beweis dienen kann, dass die mineralogischen Verhältnisse in einer Aenderung begriffen waren.

Für das in dieser Arbeit behandelte Thema hat dieser Umstand die specielle Bedeutung, dass er uns zum Schlusse führt, dass in diesen Fällen die Indices durch die nächsten einfachsten Indices ersetzt, falls solche in der Formenzusammenstellung abwesend sind, oder einfach vernachlässigt werden müssen, wenn auch diese einfachsten Formen wirklich constatirt wurden. Das Erscheinen der Vicinalflächen ist nicht für die Formenentwicklung, sondern für die Aenderung der äusseren Krystallisationsverhältnisse charakteristisch.

Dass überhaupt den Flächen mit hohen Parametern keine selbständige Bedeutung zukommt, kann einfach auf statistischem Wege bewiesen werden. In dieser Hinsicht erlaube ich mir wieder auf die in dieser Zeitschrift 35, S. 42 mitgetheilte Tabelle und die in der Tafel II, Fig. 3 gegebene vollständige Darstellung der kubischen Krystallformen aufmerksam zu machen. Für diese Krystalle, deren richtige Aufstellung keinem Zweifel unterliegen kann, sehen wir, dass nur die einfachsten Formen wiederholte Male an Krystallen constatirt werden, und sämtliche Flächen mit sehr hohen Parametern nur ein, höchstens zwei Mal constatirt wurden. Das ist aber der directe Beweis davon, dass von dem Standpunkte der Formenentwicklung die Entstehung dieser Formen eine Zufälligkeit, d. h. eben von zufälligen äusseren Verhältnissen abhängig ist.

Natürlich bezieht sich dasselbe auch auf die Krystalle sämtlicher anderen Sygoniearten und nicht nur speciell auf die Mineralien, sondern auch auf das viel weitere Gebiet des Krystallreiches überhaupt.

Dies lässt sich an sehr zahlreichen Beispielen demonstrieren. Jedesmal, wenn wir eine Anzahl isomorpher oder einander nahe stehender morphotroper Krystalle vor uns haben, kommt dieser Umstand zum Vorschein. Oben wurden schon derartige Beispiele in den Gruppen des Calcit und der Feldspäthe betrachtet. Man kann sagen, dass die »Kritische Uebersicht der Krystallformen des Mineralreiches« eine ununterbrochene Demonstration dieser Thatsache darstellt; in noch grösserem Maassstabe ist dies in der viel weiteren neuen Kritischen Uebersicht des Krystallreiches überhaupt der Fall.

Um an einem Beispiele zu demonstrieren, auf welche Weise diese Thatsache sogar an schwächer entwickelten Complexen zum Vorschein kommt, erlaube ich mir die von Herrn Topsøe untersuchten isomorphen und dabei hoch positiven Krystalle von Baryumplatonitrit  $BaPt.4NO_2, 3aq$  und  $SrPt.4NO_2, 3aq$  in Betracht zu ziehen<sup>1)</sup>.

Die Aufstellung dieser Krystalle erweist sich als unrichtig, da diese monoklinen (?) Krystalle zum hypohexagonalen Typus gehören und sogar pseudohexagonal sind.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 4, 480 und 482.

Unter Anwendung der für die beiden Salze gleichen Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_3 : p_1 + p_2 : 2p_1 : p_1 - p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

für das erste Salz:

<i>H</i>	<i>D</i>	$Aa^2\alpha^2$	$A\alpha\alpha^3$
1000(001), 010 $\bar{1}$ (010);	1110(111), $\bar{1}$ 110(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ );	5550(555);	5022(2 $\bar{2}$ 5)

und für das zweite Salz:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i> $\alpha$	<i>A</i> $\alpha^2$	<i>A</i> $\alpha\alpha^2$	<i>A</i> $\alpha^4$
1000, 010 $\bar{1}$ ; 1110, $\bar{1}$ 110;	3220; 4110; 7220; 6110				
(001) (010) (111) ( $\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$ )	(223) (114) (227) (116)				

Eine und dieselbe Zone ist in den beiden Salzen am stärksten entwickelt, aber ausser den einfachsten Flächen sind sie sonst sämtlich durch verschiedene Flächen repräsentirt; dabei sind die Formen {5550} und {5022} am ersten Salze, ebenso wie wahrscheinlich auch {7220} am zweiten Salze, vicinale und müssen in der Flächenentwicklung durch {2110}, {4011} und {3110} ersetzt werden; dann erhalten wir schon in diesen beiden Vertretern einer Krystallreihe fast ununterbrochene regelmässige Entwicklung einer Zone, nämlich: {1110}, {2110}, {3110}, {4110}, {6110}, also fehlt nur das Glied {5110}.

Nun entsteht die Aufgabe zu entscheiden, in welchen Fällen es zulässig ist, die complicirteren, den Vicinalflächen zukommenden Indices durch einfachere zu ersetzen. Ich glaube, es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass in allen Fällen, wo die Indices viel einfacheren und zwar den wichtigsten Flächen des Complexes sehr nahe kommen, und wenn dabei die letzteren durch Beobachtung nicht constatirt worden sind, dies stets zulässig ist.

Wie man aber in anderen Fällen zu handeln habe, bleibe noch unaufgeklärt. Obgleich man ganz gut sich Methoden vorstellen kann, welche in dieser schwierigen Frage zu Hülfe kommen, so glaube ich doch, mich jetzt darauf nicht einlassen zu sollen, da diese Untersuchung mich zu weit führen würde. Ausserdem ist es erwiesen, dass die richtige Aufstellung schon unter Beibehaltung der gegebenen Indices ohne Ersatz durch die einfacheren ganz klar zum Vorschein kommt und im grösseren Wahrscheinlichkeitswerthe ihren Ausdruck findet<sup>1)</sup>.

1) Die von mir angedeutete Methode ist folgende: Man nehme als Abscisse die Flächenanzahl aller derjenigen Formen, welche die für die gegebene Form nicht übertreffende Parameter besitzen, und die dem Parameter umgekehrte Grösse als Ordinate. Dann lässt sich eine Curve erhalten, welche nicht nur für ideelle, sondern für jede mehr oder weniger regelmässige Formenentwicklung in Bezug auf die Ab-



Da mit der Einführung der richtigen Aufstellung zugleich die tatsächlichen Strukturverhältnisse anschaulich zum Vorschein kommen, so ist es von hohem theoretischen Interesse, die extremen Grenzen der Abweichung von den neutralen (isotropen) Formen aufzusuchen und zu constatiren. Was die Abweichung im Grade der Anorthosität betrifft, so ist dieselbe auf Grund des aufgestellten Gesetzes gar nicht zu hoch, und das extreme Beispiel wurde schon oben angeführt (Beispiel 29, S. 352).

Die Abweichungen in dem Vorzeichen (positivem resp. negativem) scheinen aber unbegrenzt zu werden. Ich habe sorgfältig diese extremen Abweichungen registriert, bin aber durchaus nicht in Sicherheit, dass die von mir gesammelten Beispiele wirklich die extremen möglichen sind. Der Grund davon ist, dass solche extreme Complexe stets in sehr unvollkommen ausgebildeten Krystallen zum Vorschein kommen; also ist zu erwarten, dass die extremsten Complexe nicht messbar sind, wofür wirklich eine grosse Reihe Beispiele vorliegt. Diese Thatsache ist den Mineralogen sehr gut bekannt an den Beispielen der Glimmer, Chlorite, des Millerit, Sillimanit, Malachit u. dergl.

Doch glaube ich zweckmässig zu verfahren, noch eine Reihe solcher, aber gut gemessener Krystalle anzuführen, da die Sache jedenfalls mit der Aufgabe der richtigen Aufstellung in engem Zusammenhange steht.

Zuerst führe ich das Beispiel der von Herrn E. Scacchi untersuchten Krystalle von orthonitrophenylzimmtsaurem Natrium  $C_{15}H_{10}NO_4Na$ , 5 aq<sup>1)</sup> an:

Die angegebenen Constanten sind:

$$0,7340 : 1 : 0,9537; \quad \alpha = 93^\circ 7', \quad \beta = 93^\circ 48', \quad \gamma = 94^\circ 51'.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + 3p_3 : p_1 - p_2 : -p_1 - p_2 : -2p_1$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 74.                      H				D		A	
1000, 0110, 0011, 0101;	1011, 1101;	2110					
(004) (040) (334) (334)	(111) (111)	(032)					
$\frac{3}{4}$	1	1	1	1	1	1	7
1	1	1	1	0,50	0,50	0,25	5,25

Die Tabelle zeigt uns, in wie hohem Grade der Werth der Aufstellung zugenommen hat. Gerade in der neuen Aufstellung erweisen sich die Krystalle als den hexagonalen nahe stehende und zugleich sehr stark positive.

scissenaxe convex ist (analytisch ausgedrückt nimmt der Werth der Function  $\frac{dy}{dx}$  ab).

Kommen Indices mit hohem Parameter hinzu, so entsteht sich die Form der Curve; dieselbe wird in Bezug auf dieselbe Axe von dem entsprechenden Punkte aus concav.

1) Aus Gazz. chim. Ital. 1895, 25 (1), 340 ff.; Ref. in dieser Zeitschr. 28, 188.

Sie sind tafelig nach (001) und verlängert nach [100]. Die beiden Eigenschaften sind aus den neuen Constanten vollständig begreiflich. Wegen der Anschaulichkeit habe ich die Combination durch das Diagramm Fig. 74 dargestellt.

Fig. 74.

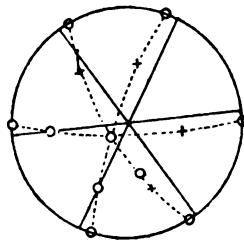
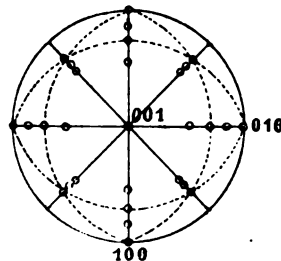


Fig. 72.



Dieses Beispiel ist zugleich das Beispiel einer extremen Anorthosität (beinahe 20°).

Als zweites Beispiel entnehme ich den Untersuchungen von Herrn Mez das der Krystalle von a-b-Phenylmenthylsulfonharnstoff  $CS \begin{smallmatrix} NHC_6H_5 \\ NHC_{10}H_{19} \end{smallmatrix}$  <sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1 : 3,4548$$

und die richtig angegebene Combination<sup>2)</sup>:

Nr. 72.	H	D	O	A	C	Ac
	001, 100, 010;	101, 011;	111;	201, 102, 021, 012;	112;	223.

Wenn auch ausnahmsweise pyramidal ausgebildete Krystalle vorkommen (wie dies auch am Glimmer der Fall ist), so ist das gewöhnliche Ansehen dieser hoch positiven Krystalle tafelförmig, und nach {001} lässt sich vollkommene Spaltbarkeit constatiren (Diagramm Fig. 72).

Folgendes Beispiel entnehme ich den Untersuchungen Herrn Brugnattelli's über die Krystalle der Pikrinsäure<sup>3)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,0389 : 1 : 1,0674.$$

1) Früher wurden dieselben Krystalle von Herrn Tuttle untersucht (Neues Jahrb. f. Mineral. etc. Beil.-Bd. 9, 454; Ref. in dieser Zeitschr. 27, 529). Die Untersuchung von Herrn Mez befindet sich in dieser Zeitschr. 35, 264. Der Letztere hat auf Grund der optischen Eigenschaften gezeigt, dass diese Krystalle rhombische und im engsten Sinne des Wortes pseudotetragonale sind.

2) Die Constanten und Combination sind in der Form eines echten tetragonalen Krystalles angeführt. Den gegebenen Winkelwerthen gemäss muss aber (221) durch (223) und (223) durch (112) bezeichnet werden.

3) Diese Zeitschr. 24, 274. Der extrem positive unter allen mir vorgekommenen tetragonaloiden Complexen ist der des von Hrn. Haushofer untersuchten Acetophenonacetin (diese Zeitschr. 8, 389).

Diese Constanten sprechen am wenigsten von hoch positiven Eigenschaften des Complexes, wohl aber die physikalischen Eigenschaften dieser tafelförmigen oder sogar blätterförmigen (nach 100) Krystalle (bei richtiger Aufstellung 001).

Das wird aber ganz begreiflich, wenn man vermittelt der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_2 : p_2 : 2p_1$$

die richtigen Indices einführt. Dann erhält man die Tabelle:

Nr. 73.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>C</i>
	100, 001; 101, 011; 111; 201; 112				
	(001)(100) (102)(120) (122) (104) (111).				

Der Complex ist auf dem Diagramm Fig. 73 angedeutet.

Aus den angegebenen Constanten ersieht man deutlich, dass der Complex isokubisch ist.

Unter den hoch positiven hexagonaloiden Krystallen von kubischem Typus ist vielleicht das äusserste mir vorgekommene Glied die von Herrn Hecht untersuchten Krystalle von dem Platindoppelsalz des salzsauren Dipropylcarbinolamins<sup>1)</sup>.

Fig. 73.

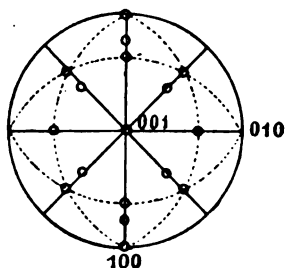
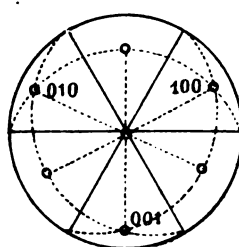


Fig. 74.



Die angegebenen Constanten sind:

$$1,824 : 1 : 1,993; \quad \beta = 105^\circ 54'.$$

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 + 2p_3 : p_1 - p_2 + 2p_3 : 2p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 74.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>
	100(110), 001(204); 110(100), 101(111); 111(004).		

Die Krystalle sind tafelförmige, sechsseitig begrenzte, durch sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {111} (früher (004)) ausgezeichnete Gebilde (Diagramm Fig. 74).

Wenn auch nicht so ausnahmsweise stark positiv wie die vorigen, jedenfalls aber hoch positiv und in anderer Hinsicht sehr interessant sind die von

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 14, 327.

Hrn. Wyrouboff untersuchten tafelförmigen Krystalle von der Zusammensetzung  $(W_{12}SiO_{40})_3Ce_4, 3 \times 27 \text{ aq}^1)$ .

Für diese pseudohexagonalen Krystalle sind die Constanten

$$1,7090 : 1 : 2,6558; \beta = 90^\circ 20'$$

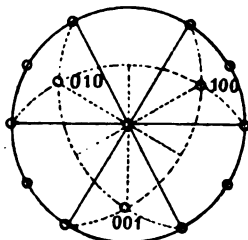
angegeben. Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + 3p_2 + 2p_3 : p_1 - 3p_2 + 2p_3 : -2p_1 + 2p_3$$

erhält man folgende Combination:

Nr. 75.	H	D	O	C	
	100(111), 001(201);	110(010), 101(310);	111(001);	211(110)	
	2	1	1	2	9
	1	1	2	6	
	2	1	0,50	0,33	5,16

Fig. 75.



Der Complex ist durch das Diagramm Fig. 75 veranschaulicht. Diese Krystalle entstehen aber nur bei niedrigerer Temperatur als  $15^\circ$ ; aus wärmeren Lösungen fallen echte hexagonale Krystalle in der Form der vorigen aus.

Hier liegt also der Fall der Polysynгонie vor.

Wenn man aber in Betracht zieht, dass gerade dieselben zwei Modificationen sich auch für das analoge Di-Salz  $(W_{12}SiO_{40})_3Di_4, 3 \times 27 \text{ aq}$  herstellen lassen, und ebenfalls über  $15^\circ$  echte Rhomboëder, unter  $15^\circ$  die mit den beschriebenen gleichen monoklinen Krystalle entstehen, so haben wir an dieser Reihe stark positiver Krystalle wieder einen bemerkenswerthen Fall der Beziehungen der Polysynгонie und der Isopolysynгонie<sup>2)</sup>.

In Anbetracht der besonderen Wichtigkeit dieser Krystallreihe war es von Interesse, auch dasjenige Salz in die Untersuchung mit hereinzuziehen, welches aus derselben nur über  $20^\circ$  erwärmten Lösung ausfällt und die Zusammensetzung  $(W_{12}SiO_{40})_3Di_4, 3 \times 26 \text{ aq}$  besitzt.

Man sieht, dass in der Zusammensetzung sich nur ein minimaler Unterschied bemerken lässt, und es wäre deshalb zu erwarten, dass wenigstens nahe heteromorphe Beziehungen bestehen müssen; und es erwies sich wirklich so.

Diese Krystalle sind echt hexagonale, bieten aber kein hoch positives Vorzeichen dar.

1) Aus Bull. soc. franç. de minéral. 19; Ref. in dieser Zeitschr. 29, 667.

2) Man sieht, wie die Thatsachen dieser Art demonstrativ sind für das von mir noch in den 80er Jahren des vor. Jahrhunderts an ziemlich reichem Material aufgestellte Princip, dass die Anzahl der chemischen Molekel in einem Krystallpartikel proportional der Symmetriegrösse des respectiven Krystalles ist. Der auf Beobachtungen an racemischen Verbindungen fussende. von Hr. Beckenkamp (diese Zeitschr. 36, 514) hervorgehobene Einwand scheint mir nicht gerechtfertigt zu sein.

Herr Wyruboff hat sie zum kubischen Typus gerechnet und durch die Constanten  $a:c = 1:1,6636$  charakterisirt.

Die von ihm angegebene Combination ist:

<i>H</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	<i>Aay</i>	
100; 111; 211; 411				
3	1	3	3	10
1	3	6	18	
3	0,33	0,50	0,17	4,00

Man sieht eine sehr unwahrscheinliche Formenentwicklung, welche auf unrichtige Aufstellung hindeutet.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 + p_3 : p_1 - p_3 : p_1 - p_2 : -p_2 + p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	
1000(111), 0110(211); 1110(100); 2110(411)			
1	3	3	10
$\frac{1}{3}$	1	1	4
1	3	4,50	0,75
			6,25

Für die vorige Aufstellung ist  $J = 6,33$  und für diese  $J = 7,00$ .

$$\text{Folglich: } W_1 = \frac{4}{6,33} = 0,63 \text{ und } W_2 = \frac{6,25}{7,0} = 0,90.$$

Diese Krystalle gehören also zweifellos dem hypohexagonalen Typus an.

Trotzdem existiren zwischen diesem und den vorigen Complexen nahe heteromorphe Beziehungen, welche durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} & q_0^{(2)} : q_1^{(2)} : q_2^{(2)} : q_3^{(2)} \\ & = p_1^{(1)} + p_2^{(1)} + p_3^{(1)} : 2p_1^{(1)} - 2p_2^{(1)} : 2p_1^{(1)} - 2p_3^{(1)} : 2p_2^{(1)} - 2p_3^{(1)} \\ & \text{und umgekehrt} \\ & q_1^{(1)} : q_2^{(1)} : q_3^{(1)} \\ & = 2p_0^{(2)} + p_1^{(2)} + p_2^{(2)} : 2p_0^{(2)} - 2p_1^{(2)} + p_2^{(2)} : 2p_0^{(2)} + p_1^{(2)} - 2p_2^{(2)} \end{aligned}$$

ausgedrückt werden können.

Um den Annäherungsgrad dieser Beziehungen anschaulich zu machen, beachte man, dass in dem monoklinen pseudohexagonalen Complex der Winkel  $(111):(100) = 71^\circ 50'$ , und hier der Winkel  $(1000):(1220) = 75\frac{1}{2}^\circ$ , also doch ziemlich abweichend ist.

Von besonderem Interesse ist noch zu bemerken, dass dieser Complex zum hexagonal-isotropen in nahen heteromorphen Beziehungen steht, und diese Verwandtschaft, wenn wir den isotropen Complex durch (1) bezeichnen, kann durch die Gleichungen dargestellt werden:

$$\begin{aligned} & q_0^{(1)} : q_1^{(1)} : q_2^{(1)} : q_3^{(1)} \\ & = p_0^{(2)} : p_1^{(2)} + p_2^{(2)} : 2p_1^{(2)} - p_2^{(2)} : p_1^{(2)} - 2p_2^{(2)} \\ & \text{und umgekehrt} \\ & q_0^{(2)} : q_1^{(2)} : q_2^{(2)} : q_3^{(2)} \\ & = 3p_0^{(1)} : p_1^{(1)} + p_2^{(1)} : 2p_1^{(1)} - p_2^{(1)} : p_1^{(1)} - 2p_2^{(1)}. \end{aligned}$$

Um diese Beziehung zu veranschaulichen, beachte man, dass in dem Complex (2) der Winkel  $(1000):(1110) = 62^\circ 30'$  und in dem isotropen der analoge Winkel  $(1000):(121\bar{1}) = 63^\circ 26'$  ist.

Vielleicht gebührt die Ehre, auf einen ganz ausnahmsweise hoch positiven Complex in den Krystallen des hypoheagonalen Typus, so zu sagen auf extrapositive Krystalle hingewiesen zu haben, Herrn Haushofer in seiner Untersuchung der Krystalle des dimethylacrylsäuren Kupfers  $(C_5H_9O_3)_2Cu$ , 2 aq<sup>1)</sup>.

Die angegebenen Constanten sind: 0,6027 : 1 : 2,4603 und die beobachtete Combination:

<i>H</i>	<i>O</i>	<i>Ac</i>	<i>Aa</i> <sup>2</sup>
001;	111;	223;	041.

Da die Formenentwicklung eine unmögliche ist, so wäre zu erwarten, dass die Aufstellung unrichtig ist, und in der That, unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen

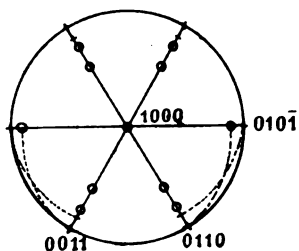
$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = \frac{1}{2}p_3 : p_1 + p_2 : 2p_1 : p_1 - p_2$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 76.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>Aa</i>
	1000(001);	1101(041);	2110(111);	3110(223).

Man merke wohl, dass nicht nur der Werth der Aufstellung sich ungemein gesteigert hat (besonders wenn man noch berücksichtigt, dass der Winkel  $(010\bar{1}):(0110)$  dem Winkel  $60^\circ$  sehr nahe ist), sondern auch die Zonen als regelmässig entwickelt erscheinen.

Fig. 76.



Der Complex ist durch das Diagramm Fig. 76 veranschaulicht. Den höchsten Grad des positiven Vorzeichens, in welcher Beziehung diese Krystalle sogar die Glimmergruppe übertreffen, ersieht man auch in dem vollständigen Fehlen der Formen der Hauptzone, welche so hartnäckig in allen Complexen des hypoheagonalen Typus auftreten, sogar in der Glimmergruppe.

Natürlich erscheinen die Krystalle »dünn-tafelförmig«.

Was die extrem negativen Complexe betrifft, so sind dieselben schon genügend in den vorhergehenden Beispielen vertreten, besonders in den Beispielen 24 (S. 348) und 60 (S. 399) unter den Krystallen des hypoheagonalen und im Beispiel 63 (S. 402) unter den hexagonaloiden Krystallen von kubischem Typus.

Ausser den positiven und negativen Krystallen schlechthin, d. h. in Bezug auf die Hauptaxe, sind in den Syngoniearten des digonalen Systems

1) Diese Zeitschr. 4, 570. In gleicher Linie mit diesem steht noch das von demselben Autor beschriebene hydroxyisocaproonsäure Kupfer + aq (diese Zeitschr. 7, 272).

noch positive und negative in Bezug auf andere Axen denkbar. Dies bezieht sich aber nur auf die Krystalle des hypohexagonalen Typus, da für die tetragonaloiden Krystalle gerade diejenige Axe als Hauptaxe zu bezeichnen ist, in Bezug auf welche das Vorzeichen am schärfsten ausgedrückt worden ist.

Schon in den vorhergehenden Beispielen haben wir eine grosse Reihe positiver und negativer Krystalle in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$  beobachtet. Das äusserste positive Glied dieser Reihe ist durch die Fig. 2 (S. 329) repräsentirt.

Um nun zu zeigen, dass solcher Fall nicht allein dasteht, sondern eine Reihe solcher, ebenso wie scharf negativer Krystalle vorhanden sind, erlaube ich mir noch eine kleine Reihe von Krystallen in näheren Betracht zu ziehen.

Zu den extremen Gliedern der negativen Reihe ist vielleicht folgendes Beispiel hinzuzurechnen.

Dasselbe bezieht sich auf die von Tenne untersuchten Krystalle des Leonit<sup>1)</sup>  $(SO_4)_2MgK_2$ , 4 aq.

Die angegebenen Constanten sind:

$$1,0382 : 1 : 1,2335; \quad \beta = 95^\circ 10'$$

und die beobachtete Combination:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>Aa</i>	<i>Ay</i>
004, 400; 011; 111, 11 $\bar{1}$ ; 120, 102, 10 $\bar{2}$ ; 013; 113					
1 1 2 2 2 1 1 2	2 2 2 1 1 2	2 2 2 1 1 2	2 1 1 2	2 2	16
1 1 2 3 3 5 5 5	10 11				
1 1 1	0,66 0,66 0,40 0,20 0,20 0,20 0,18 5,50				

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 : p_2 + p_3 : 2p_2 : p_2 - p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 77.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>O</i>
	1000, 010 $\bar{1}$ , 0110; 110 $\bar{1}$ , 1 $\bar{1}$ 04, 1110, 1011, 021 $\bar{1}$ ; 1121, 121 $\bar{1}$		
	(100) (004) (011) (102) (10 $\bar{2}$ ) (111) (11 $\bar{1}$ ) (013) (120) (113)		
	1 1 2 1 1 2 2 2 2 2 2	2 2 2 1 1 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 16
	$\frac{3}{4}$ 1 1 1 1 1 1 3 3 3		
	1 1 2 0,50 0,50 1 1 0,66 0,50 0,50 8,66		

Die Schärfe des negativen Vorzeichens (in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$ ) ist aus der Grösse des Winkels  $(0110) : (0011) = 78^\circ$  ersichtlich. Der Complex ist durch das Diagramm Fig. 77 veranschaulicht.

Die positiven Glieder dieser Reihe kommen viel öfter vor (wie dies schon in der »Kritischen Uebersicht« dargethan wurde). Hierzu sind z. B. auch die von Herrn Millosevich untersuchten Krystalle von Phenyl-(1)-Bichlor-(3,5)-Pyrroldiazol hinzuzurechnen<sup>2)</sup>.

1) Aus Zeitschr. d. d. geol. Ges. 48; Ref. in dieser Zeitschr. 30, 634.

2) Aus Rendic. R. Accad. d. Lincei 1897 (5), 6, 337 ff.; Ref. in dieser Zeitschr. 31, 396.

Die angegebenen Constanten sind:  $1,4379 : 1 : 1,4632$  und die beobachtete Combination:

<i>H</i>	<i>D</i>	<i>CA</i>	<i>Aab</i>
100, 040; 110, 104; 214; 414			
1 1 2 2	4 4	44	
1 1 2 2	21	33	
1 1 1 1	0,20 0,12 4,32		

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 4p_1 : 4p_2 + p_3 : 2p_3 : -4p_2 + p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

Nr. 78.	<i>H</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>Aay</i>
	1000(100), 010 $\bar{1}$ (040); 110 $\bar{1}$ (110), 1110(214); 2110(414); 4121(101)			
	1 1 2 4 4 2	4 4 4 2	4 2	15
	1 1 1 2 1	0,13	6,13	

Fig. 77.

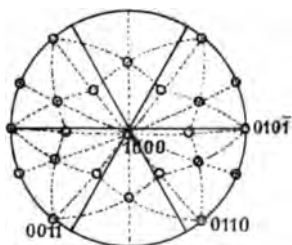
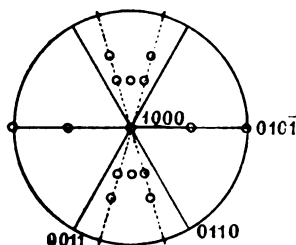


Fig. 78.



Der Complex ist durch das Diagramm Fig. 78 veranschaulicht<sup>1)</sup>.

Wenn zufolge des hier zu Grunde liegenden Gesetzes die mögliche Verschiedenartigkeit der Krystallformen in hohem Grade eingeschränkt wird, so haben wir aus allen vorhergehenden Beispielen gesehen, dass doch die Verschiedenartigkeit ziemlich bedeutend ist und die Gesamtheit der Krystalle sich in zahlreiche Untergruppen theilen lässt. Diese Untergruppen wollen wir als Modalitäten bezeichnen.

Nun ist es sehr leicht, a priori alle möglichen Modalitäten erschöpfend abzuleiten. Natürlich hängt die Anzahl derselben von der betreffenden Syngonieart ab, weshalb die Ordnung dieser Ableitung den Syngoniearten entsprechen muss.

<sup>1)</sup> Ganz vereinzelt steht der Fall der von Hrn. Fletcher untersuchten zusammengesetzten Verbindung Propionsäurecumarin (Ref. in dieser Zeitschr. 10, 644). Für diese rhombischen Krystalle des hypohexagonalen Typus würde der Winkel (0410) : (0014) (früher (041) : (074))  $20^{\circ} 40'$  (anstatt  $60^{\circ}$ !) betragen. Als ganz allein dastehenden Fall lasse ich denselben ohne weitere Besprechung.



Allein die Krystalle der kubischen Syngonie, welche sämmtlich durch einen singulären Complex vertreten sind, lassen sich nicht in Modalitäten gliedern. Der Unterschied aller dieser Krystalle beruht allein auf der Individualität der die Krystallpartikel zusammensetzenden Molekel und deren weitere Bestandtheile — die Atome. Also zeigen die hierzu gehörenden Krystalle nur Verschiedenheiten in physikalischer und nicht in geometrischer Hinsicht, was den Complex betrifft; aber doch kommen Unterschiede in physikalischen Eigenschaften durch die Formenentwicklung zum Vorschein. Diese Beziehungen zu verfolgen, liegt aber ausserhalb der hier aufgestellten Aufgabe.

Unter den Krystallen der tetragonalen Syngonie lassen sich in Bezug auf die Modalitätsunterschiede nur die positiven von den negativen abgliedern. Hier sind also nur zwei Modalitäten möglich, welche durch die pseudokubischen Krystalle als intermediäre Glieder verbunden sind.

Dasselbe bezieht sich auch auf die Krystalle der hexagonalen Syngonie. Da aber hier zwei Typen vertreten sind, so haben wir eigentlich vier Modalitäten: die positiven und die negativen des kubischen Typus werden wieder durch die pseudokubischen Krystalle verbunden; die des hypoexagonalen Typus werden durch die hexagonal-isotropen verbunden. Der Kürze wegen wollen wir die hexagonaloiden Krystalle vom kubischen Typus als trigonaloide bezeichnen <sup>1)</sup>.

Unter den rhombischen Krystallen sind schon mehrere Modalitäten zu unterscheiden, je nachdem, wie die complexialen Symmetrieelemente sich zum Complex verhalten. Natürlich sind die Krystalle beider Typen gesondert zu betrachten.

In den rhombischen Krystallen des kubischen Typus ist jedenfalls die Hauptaxe, d. h. die Axe, in Bezug auf welche die positiven von den negativen sich trennen, die complexiale Symmetrieaxe. Aber die complexialen Symmetrieebenen können im Complexe verschiedene Lage haben, und zwar: a) sie sind den Flächen (100), (010), (001) parallel, oder b) sie sind den Flächen (110), ( $\bar{1}\bar{1}0$ ), (001) parallel. Wenn man diesem möglichen Unterschiede noch die Gliederung in positive und negative hinzufügt, so lassen sich im Ganzen nur vier Modalitäten aufstellen.

In den beiden ersten Modalitäten sind ausser der Hauptaxe noch eine positive und eine negative Axe zu unterscheiden. Die erste bezeichne ich durch [400] und die zweite durch [010]. In den beiden anderen Modalitäten sind ebenfalls ausser der Hauptaxe eine positive und eine negative Axe zu unterscheiden; die erste bezeichne ich mit [ $\bar{1}\bar{1}0$ ] und die zweite mit [110].

<sup>1)</sup> Obgleich dies nicht ganz correct ist, da dadurch die trigonaloïden Krystalle in eine Linie mit den tetragonaloïden und hexagonaloïden gestellt werden, d. h. als ob sie einen besonderen Typus vertreten, so empfiehlt es sich doch wegen der Kürze und Anschaulichkeit.

Sämmtliche Modalitäten werden durch die pseudokubischen Krystalle, als Zwischenglied, verbunden.

Die beiden Paare der Modalitäten werden je durch die neutralen Krystalle als Zwischenglied verbunden, wenn von beiden Axen  $[100]$  und  $[010]$  die erste als positive und die zweite als negative zu unterscheiden nothwendig ist. Ist aber dies nicht der Fall, so haben wir pseudotetragonale Krystalle, positive oder negative.

In den rhombischen Krystallen des hypohehexagonalen Typus ist wieder die Hauptaxe  $[1000]$  nothwendigerweise die complexiale Symmetrieaxe. Von den beiden complexialen Symmetrieebenen  $(010\bar{1})$  und  $(01\bar{2}1)$  geht entweder die erste oder die zweite durch die positive Axe des Syngonieellipsoides hindurch. Daraus entstehen wieder neue Modalitäten. Wir wollen als Modalität erster Art diejenige bezeichnen, in welcher als positive Axe  $[010\bar{1}]$  und als negative  $[01\bar{2}1]$  auftreten. Ausserdem sind noch positive und negative Modalitäten zu unterscheiden, zusammen also vier Modalitäten.

Als für alle gemeinschaftliches Glied tritt der pseudohehexagonal-isotrope Complex auf, welcher somit Hauptverbandsglied ist. Die Modalitäten beider Arten werden durch den pseudohehexagonalen Complex und die positiven mit den negativen durch den neutralen verbunden.

Insgesamt haben wir demnach für rhombische Krystalle acht Modalitäten constatirt. Wie leicht verständlich ist, besitzt diese Syngonie keine Vertreter unter den trigonaloiden Krystallen.

Für die monoklinen wird die entsprechende Zahl natürlich noch grösser.

Ziehen wir zuerst die tetragonaloiden Krystalle in Betracht. Jetzt ist es schon nicht mehr nothwendig, dass die Hauptaxe die complexiale Symmetrieaxe wäre. Also sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1) Die Hauptaxe ist die complexiale Symmetrieaxe. Nun bilden die Polpaare  $(100):(010)$  und  $(110):(\bar{1}\bar{1}0)$  nicht genau  $90^\circ$ . Im Allgemeinen ist aber entweder der eine oder der andere von diesen Winkeln dem rechten mehr angenähert. Ausserdem lassen sich positive und negative, zusammen also vier Modalitäten unterscheiden.

2) Die Hauptaxe ist keine complexiale Symmetrieaxe. In diesem Falle muss sich dieselbe in der complexialen Symmetrieebene befinden, und als complexiale Symmetrieaxe erscheint entweder 1)  $[100]$ , oder 2)  $[010]$ , oder 3)  $[110]$ , oder endlich 4)  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Das sind wesentliche verschiedene Fälle, welchen verschiedene Complexe entsprechen<sup>1)</sup>. Andere Annahmen sind aber nicht mehr möglich. Hier haben wir also acht Modalitäten zu unter-

<sup>1)</sup> In den Modalitäten erster Art wird stets als Axe  $[100]$  die positive und als Axe  $[010]$  die negative Nebenaxe angenommen; in den Modalitäten zweiter Art wird stets als Axe  $[\bar{1}\bar{1}0]$  die positive und als Axe  $[110]$  die negative Nebenaxe angenommen.

scheiden, da unter sämtlichen vier Annahmen noch positive Complexe von negativen abzutrennen bleiben.

Jetzt wird auch die Anzahl der Zwischenglieder viel grösser. Alle Modalitäten überhaupt werden durch die pseudokubischen Complexe verbunden. Die zwei ersten Complexe werden mit den übrigen durch die pseudorhombischen Complexe verbunden. Alle positiven werden mit den negativen überhaupt durch die neutralen Complexe verbunden. Auch von den zwei letzten Gruppen wird die eine mit der anderen durch die pseudo-tetragonalen Complexe verbunden.

Nun wenden wir uns den trigonaloiden Krystallen zu.

Hier ist schon die Annahme, die Hauptaxe  $[111]$  sei die complexiale Symmetrieaxe, ausgeschlossen. Sie muss sich nothwendig in der complexialen Symmetrieebene befinden, und zwar, weil in den echten hexagonalen Krystallen normal zu  $[111]$  keine Symmetrieebene auftritt, sondern die letzte durch diese Axe hindurchgeht. Aus demselben Grunde sind die Annahmen ausgeschlossen, die complexiale Symmetrieaxe sei  $[100]$ ,  $[010]$  oder  $[110]$ , da diese Axen zu  $[111]$  nicht senkrecht stehen können. Folglich bleibt allein die Annahme übrig, die complexiale Symmetrieaxe ist die Axe  $[1\bar{1}0]$ .

Wir unterscheiden aber die Complexe als positive oder negative in Bezug auf die Axe  $[1\bar{1}0]$ , was dadurch zum Ausdruck kommt, dass in dem ersten Falle der Winkel  $(1\bar{1}0):(0\bar{1}1)$  grösser, im zweiten geringer ist als  $60^\circ$ .

Ausserdem müssen wir noch den Sinn der Anorthosität in Betracht ziehen. Der Pol  $(111)$  kann entweder dem Pole  $(\bar{1}\bar{1}2)$  oder dem Pole  $(11\bar{2})$  näher stehen <sup>1)</sup>.

Dadurch werden augenscheinlich acht verschiedene Modalitäten bedingt, welche auf sehr verschiedene Weise durch Zwischenglieder verbunden sind.

Nun bleibt noch übrig, die Krystalle des hypo-hexagonalen Typus in dieser Hinsicht zu erforschen.

Es ist klar, dass auch hier zwei Hauptfälle zu unterscheiden sind, je nachdem die Hauptaxe  $[1000]$  mit der complexialen Symmetrieaxe zusammenfällt oder dies nicht der Fall ist.

1) Die Hauptaxe ist die complexiale Symmetrieaxe. In diesem Falle sind Modalitäten von zweierlei Art zu unterscheiden, welche denen der rhombischen Krystalle analog sind (d. h. positive und negative in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$ ). Zusammen also vier Modalitäten.

2) Die Hauptaxe ist keine complexiale Symmetrieaxe; sie muss sich

<sup>1)</sup> Unter dem Pole von  $(\bar{1}\bar{1}2)$  wird natürlich derjenige Punkt der Hauptzone verstanden, welcher dem Pole  $(001)$  am nächsten steht, und unter  $(11\bar{2})$  derjenige, welcher von dem Pole  $(001)$  am weitesten entfernt ist.

alsdann in der complexialen Symmetrieebene befinden. Nun sind wieder zwei Annahmen zulässig: entweder a) ist  $[010\bar{1}]$ , oder b)  $[012\bar{1}]$  die complexiale Symmetrieaxe. Unter beiden Annahmen sind aber noch Complexe zweierlei Art zu unterscheiden, je nachdem  $[0101]$  positiv oder negativ ist. Folglich gehören hierzu acht Modalitäten, wenn wir noch die positiven und negativen Complexe schlechthin berücksichtigen.

Hier treffen wir natürlich ebenfalls die pseudohexagonal isotropen, neutralen, pseudohexagonalen und pseudorhombischen Zwischenglieder.

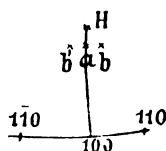
Insgesamt sind also die monoklinen Krystalle in zweiunddreissig Modalitäten zu gliedern.

Unter den triklinen Krystallen sind zuerst drei verschiedene Gruppen zu sondern: a) die tetragonaloiden, b) die trigonaloiden und c) die Krystalle des hypoexagonalen Typus.

Hier sind aber Modalitäten besonderer Art zu unterscheiden, welche von dem Sinne der Abweichung der Normale zu Hauptfläche von der Hauptaxe abhängen. Wenden wir uns der näheren Betrachtung dieser besonderen Verhältnisse zu.

Es sei für die tetragonaloiden Complexe diejenige Richtung der Hauptaxe  $[001]$  für positiv zu halten (wie dies in sämtlichen Beispielen von mir angenommen wurde), für welche der Pol  $(001)$  mit dem Pole von  $(100)$  einen  $90^\circ$  nicht übertreffenden Winkel bildet. Dann befindet sich die Normale zur Hauptfläche  $(001)$  (Fig. 79) entweder in der Lage  $b$  oder in der Lage  $b'$ , d. h. sie steht entweder dem Pole von der Fläche  $(110)$  näher oder weiter. Die besondere Lage  $a$  würde bedeuten, dass der Krystall monoklin resp. pseudo-monoklin ist; diese besondere Lage entspricht also dem die beiden Modalitäten verbindenden Zwischengliede.

Fig. 79.



Bezeichnen wir die Modalitäten erster Art durch  $\alpha$  und die zweiter durch  $\beta$ , so können wir sagen, dass unter den tetragonaloiden Complexen vier Modalitäten zu unterscheiden sind, und zwar die Complexe  $\alpha$  und die Complexe  $\beta$ , und dabei können beide positiv oder negativ sein.

Nun ist klar, dass das Analoge für sämtliche Modalitäten der monoklinen Krystalle gilt, so dass jede solche durch zwei triklinen,  $\alpha$  und  $\beta$ , vertreten wird; somit ist die Anzahl der triklinen Modalitäten genau zwei Mal so gross, als die der monoklinen, also insgesamt erhalten wir somit für die triklinen Krystalle vierundsechszig Modalitäten. Dabei wird unter dem Pole  $b$  resp.  $b'$  nicht nothwendig der der Hauptaxe verstanden, sondern derjenige, welcher sich durch den geringsten Grad der Anorthosität auszeichnet.

Ziehen wir noch in Betracht, dass die Modalitäten von den Symmetrieverhältnissen ganz unabhängig sind, so dass in jeder Symmetrieart sämt-

liche der gegebenen Syngonieart zukommende Modalitäten möglich sind, so ist leicht, die Gesamtzahl der Unterabtheilungen des Krystallreiches aufzufinden.

In der kubischen Syngonie kommt jeder von den fünf Symmetriearten eine einzige Modalität zu; folglich gehören hierzu fünf Unterabtheilungen.

In der tetragonalen Syngonie kommen jeder von den sieben Symmetriearten je zwei Modalitäten zu; folglich gehören hierzu vierzehn Unterabtheilungen.

In der hexagonalen Syngonie und hexagonalen Hyposyngonie kommen jeder von den sieben Symmetriearten je zwei Modalitäten zu; folglich gehören hierzu vierzehn Unterabtheilungen.

In den Krystallen der trigonalen Hyposyngonie mit kubischem Typus kommen jeder von den fünf Symmetriearten je zwei Modalitäten zu; folglich gehören hierzu zehn Unterabtheilungen.

In den Krystallen derselben Hyposyngonie mit hypohehexagonalem Typus kommen jeder der fünf Symmetriearten je zwei Modalitäten zu; folglich gehören hierzu zehn Unterabtheilungen.

In den tetragonaloiden Krystallen der rhombischen Syngonie kommen jeder von den drei Symmetriearten je vier Modalitäten zu; folglich gehören hierzu zwölf Unterabtheilungen.

In den hexagonaloiden Krystallen derselben Syngonie kommen jeder von den drei Symmetriearten je vier Modalitäten zu; folglich gehören hierzu zwölf Unterabtheilungen.

In den tetragonaloiden Krystallen der monoklinen Syngonie kommen jeder der drei Symmetriearten je zwölf Modalitäten zu; folglich gehören hierzu sechsunddreissig Unterabtheilungen.

In den trigonaloiden Krystallen derselben Syngonie kommen jeder der drei Symmetriearten je acht Modalitäten zu. Folglich gehören hierzu vierundzwanzig Unterabtheilungen.

In den hexagonaloiden Krystallen des hypohehexagonalen Typus kommen jeder der drei Symmetriearten je zwölf Modalitäten zu. Folglich gehören hierzu sechsunddreissig Unterabtheilungen.

Für die tetragonaloiden Krystalle der triklinen Syngonie kommen jeder der zwei Symmetriearten je vierundzwanzig Modalitäten zu. Folglich gehören hierzu achtundvierzig Unterabtheilungen.

Für die trigonaloiden Krystalle derselben Syngonie kommen jeder der zwei Symmetriearten je sechzehn Modalitäten zu. Folglich gehören hierzu zweiunddreissig Unterabtheilungen.

Für die hexagonaloiden Krystalle des hypohehexagonalen Typus

kommen derselben Syngonie je vierundzwanzig Modalitäten zu. Folglich gehören hierzu achtundvierzig Unterabtheilungen.

Also haben wir erhalten:

für die Krystalle der kubischen Syngonie				5 Unterabtheilungen
-	-	-	- tetragonalen	14
-	-	-	- hexagonalen	34
-	-	-	- rhombischen	24
-	-	-	- monoklinen	96
-	-	-	- triklinen	128
				Insgesamt 304 Unterabtheilungen

Von dem jetzigen Standpunkte unserer Wissenschaft aus können wir in dem Krystallreiche schon dreihundertundeine Unterabtheilung erfahrungsgemäss unterscheiden<sup>1)</sup>.

Die Theorie der Krystallstructur sagt eine viel grössere Anzahl möglicher Unterabtheilungen des Krystallreiches voraus. Aber es ist noch nicht die Stunde gekommen, um ganz sicher auf dem Erfahrungswege sämtliche vorausgesehene Abtheilungen zu constatiren.

Die Anzahl ist so gross, dass eine sehr umfassende Arbeit nöthig wäre, um für jede Unterabtheilung ein oder zwei Beispiele anzuführen. Uebrigens sind bis jetzt noch nicht für sämtliche Symmetriearten die respectiven Repräsentanten vorgefunden.

In dieser Arbeit sehe ich von den Symmetrieverhältnissen ab. Ich hätte sofort das oben angeführte Material nach Modalitäten classificirt. Aber ich finde es zweckmässiger, vorher noch einige wichtige Fragen zu lösen, um am Schlusse die Charakteristik jedes in Betracht gezogenen Complexes in vollkommenerer Weise zum Ausdruck zu bringen.

Auf demjenigen Standpunkte, auf welchem wir eben angelangt sind, ist es leicht zu entscheiden, ob gegebene Complexe verwandt sind und wie weit diese Verwandtschaft reicht. Dagegen ist es noch ganz unmöglich anzugeben, welche von tausenden bestimmten Complexen jedem gegebenen am nächsten kommen. Und das ist gerade die Grundfrage bei dem wissenschaftlichen Studium der Beziehungen zwischen dem chemischen Bestande und der krystallinischen Form. Und nun erweist es sich, dass diese Grundfrage verhältnissmässig sehr einfach zu lösen ist.

1) Diese Zahl wird noch um Vieles gesteigert, wenn wir die specielle Lage der wirklichen Symmetrieelemente berücksichtigen. Z. B. in den rhombopyramidalen Krystallen des hypohexagonalen Typus kann die Symmetrieaxe entweder mit  $[1000]$  oder mit  $[010\bar{1}]$  oder noch mit  $[01\bar{1}1]$  zusammenfallen. Natürlich sind dies wesentlich verschiedene Fälle. Da aber diese Unterschiede sich schon nicht mehr auf die Syngonie-, sondern auf die Symmetrieverhältnisse beziehen, so wären die dadurch bedingten Unterabtheilungen nicht als Modalitäten, sondern mit einem anderen Worte zu bezeichnen. Vergl. Anhang 2.

Dieser Lösung widme ich die folgenden Seiten.

Die Krystalle der beiden Typen, des kubischen und des hypohexagonalen, sind von Grund aus verschieden. Hier kann keine Rede von einer näheren Verwandtschaft, noch von allmählichem Uebergange resp. von Zwischengliedern sein. Es ist nur ein Verhältniss möglich, das der Umwandlung, und gerade dieses Verhältniss lässt sich auf jedem Schritte des Krystallstudiums constatiren.

Ganz anders verhalten sich unter einander die Krystalle eines jeden Typus für sich. Sie sind sämmtlich durch allmähliche Uebergänge und Zwischenglieder verbunden, und es ist leicht, den Grad der Annäherung zahlenmässig auszudrücken. Sämmtliche Complexe eines jeden Typus können als homogen deformirte Grundcomplexe aufgefasst werden, und als diese Grundcomplexe erscheinen die beiden isotropen, der kubische und der hypohexagonale.

Als Folge des hier zu Grunde liegenden Gesetzes erweist es sich, dass eine solche Auffassung sämmtlicher Krystalle als affiner (krystallographisch projectiver) Gebilde höchst unzuweckmässig und naturwidrig sein würde. Dieses Gesetz sagt aus, dass unter den drei Axen eines jeden Complexes stets eine besondere, die Hauptaxe, auftritt, der eine ganz andere Bedeutung zukommt, als den beiden anderen Axen. Ein tetragonaler und ein hexagonaler Krystall werden vom Standpunkte dieses Gesetzes als ideelle Krystalle aufgefasst und keineswegs als deformirte Repräsentanten eines gemeinschaftlichen Grundcomplexes. Der Begriff der Deformation ist nur in Bezug auf die beiden anderen Axen anwendbar, und nun sagt gerade das Gesetz aus, dass in weitaus den meisten Fällen diese Deformation ziemlich gering ist. In jedem in diesem Sinne deformirten Complexe können wir im Kerne den zugehörigen ideellen Complex gleichsam hindurchsehen. Unterwerfen wir jeden Krystallcomplex des digonalen Systems einer solchen geringen homogenen Deformation, dass daraus der ideelle Repräsentant entsteht, so ist es leicht, über den Grad der Annäherung ein Urtheil zu fassen.

Der Beweis dafür, dass sämmtliche Complexe wirklich auf einheitliche Weise so dargestellt werden können, dass sie auf einem einzigen Diagramm zusammengestellt werden können und dadurch der Annäherungsgrad die höchste Anschaulichkeit erhält, wurde schon in der »Kritischen Uebersicht« geliefert, und nun erlaube ich mir die darin enthaltene Darstellungsweise zu reproduciren.

In dieser Zusammenstellung spielen natürlich die complexialen Symmetrieelemente die Hauptrolle. Ich sage »natürlich«, da gerade diese Elemente uns das Mittel gewähren, bei der Darstellung des Krystalls denselben richtig zu orientiren: die zugeordneten Symmetrieelemente müssen zusammenfallen.





kreises. Der pseudokubische Krystall wird durch den Punkt (010) selbst dargestellt.

Für die rhombischen Krystalle, deren Complexe durch zwei Constanten bestimmt werden, muss die Repräsentation durch einen Punkt geschehen, dessen beide sphärische Coordinaten veränderlich sind, also durch einen Punkt von allgemeiner Lage.

Dabei sind aber Modalitäten zweier Arten zu berücksichtigen. In der Modalität erster Art haben wir nur die Pole (100), (010) und (001) zu fixiren, und dann kommt eindeutig die Lage des Poles (111) zum Ausdruck.

In den Modalitäten zweiter Art bilden die Pole (100), (010) unter einander nicht mehr genau den Winkel  $90^\circ$ , und gerade in diesem Falle erfordert das Princip des Zusammenfallenlassens der zugeordneten Symmetrieelemente, dass der Pol von (110) genau in die Lage des Punktes  $\alpha$  kommt. Und in der That sind in diesem Falle die zugeordneten complexialen Symmetrieelemente [001], [110] und [ $\bar{1}\bar{1}$ 0] und die durch diese Axen hindurchgehenden Ebenen.

In diesem Falle würde aber der Pol von (111) den Complex nicht mehr vollständig bestimmen. Dies ist aber für den Pol von (011) der Fall, weshalb für die Krystalle dieser Modalität diese Pole auf dem Diagramm zu verzeichnen sind.

Die Complexe der monoklinen Krystalle werden nicht mehr durch einen einzigen Punkt vollständig dargestellt. Dieselben erfordern für ihre Bestimmung drei Constanten; ihre Repräsentation erfordert also zwei Punkte, von welchen der eine die allgemeine Lage besitzt (zwei Constanten) und der andere sich auf einem fixirten Bogen (also eine complexiale Symmetrieebene) befindet (eine Constante).

Für verschiedene Modalitäten kommt aber den complexialen Symmetrieelementen verschiedene krystallographische Bedeutung zu.

Ist die Hauptaxe [001] die complexiale Symmetrieaxe, so liegen natürlich die Pole von (100) und (010) auf dem fixirten Bogen.

Der von ihnen gebildete Winkel  $\alpha$  (gemäss den oben aufgestellten Bedingungen) übertrifft den Winkel  $90^\circ$  nicht. Der eine darzustellende Punkt ist also der Pol von (010), welchen ich vom Hauptpole der Projection in der sphärischen Entfernung  $\frac{90^\circ - \alpha}{2}$  placire <sup>1)</sup>. Daraus wird von selbst folgen, dass auch der Pol von (100) genau um  $\frac{90^\circ - \alpha}{2}$  vom Centrum der Projection entfernt ist und auf demselben Diameter liegt. Als den Punkt von allgemeiner Lage wähle ich natürlich den Pol von (111).

1) Zur Darstellung gebe ich stets den Punkten den Vorzug, welche näher an die Peripherie kommen, da hier, an der Peripherie selbst, viermal grösserer Platz ist als im Centrum der Projection; die Darstellung wird dadurch bequemer und genauer.

Ist die complexiale Symmetrieebene die Fläche (100), so kommen die Pole der Flächen (010) und (001) auf die Peripherie des Projectionskreises. Da der Winkel zwischen beiden  $90^\circ$  nicht übertrifft, so ist wieder einer dieser Punkte von dem Hauptpole der Projection in der sphärischen Distanz der halben Differenz zu placiren. Ich wähle zur Darstellung eben die Hauptfläche (001), und dann wird zugleich die Lage der anderen Fläche ersichtlich. Als Punkt der allgemeinen Lage tritt wieder der Pol von (111) auf.

Ist die complexiale Symmetrieebene die Fläche (010), so kommen die Pole der Flächen (100) und (001) auf den Diameter des Projectionskreises, und wieder ist die Angabe des Poles von (001) in der sphärischen Distanz von halber Differenz zutreffend und der Pol von (111) tritt wieder als Punkt von allgemeiner Lage auf.

Ist die complexiale Symmetrieebene die Fläche (110), so kommen die Pole der Flächen (001) und (110) auf den Kreisbogen  $ka$ , und wieder ist genügend die Angabe des Poles von (001) in der sphärischen Distanz der halben Differenz. Aber als Punkt von allgemeiner Lage kann jetzt schon nicht mehr der Pol von (111) auftreten und muss durch den Pol von (011) ersetzt werden.

Ist endlich die complexiale Symmetrieebene die Fläche (110), so kommen die Pole der Flächen (001) und (110) auf den Kreisbogen  $k'a'$  und als Punkt von allgemeiner Lage tritt der Pol von (011) auf.

Hier sind noch die trigonaloïden Krystalle zu unterscheiden und speciell in Betracht zu ziehen.

Da aber für dieselben die Hauptaxe [111] stets in die complexiale Symmetrieebene fällt und die complexiale Symmetrieaxe durch [110] vertreten ist, so haben wir gerade einen dem letzteren ganz analogen Fall vor uns. In diesem Falle fällt der Pol von (111) wieder in den fixirten Kreisbogen  $ka$  (und ist überhaupt dem Punkte  $k$  sehr angenähert). In Anbetracht der Aehnlichkeit mit echten hexagonalen Krystallen ist als Punkt von allgemeiner Lage der Punkt (010) auszuwählen.

Für die triklinen Krystalle, so selten vertreten in dem Mineralreiche, wurde in der »Kritischen Uebersicht« keine Methode der graphischen Darstellung des Complexes gegeben. Jetzt aber, der Vollständigkeit halber, will ich auch diese Frage näher erörtern.

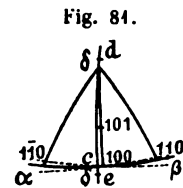
Da diese Krystalle durch fünf Constanten bestimmt werden, so ist es sogar durch zwei Punkte nicht mehr möglich, den Complex festzustellen; hierzu gehören schon drei Punkte, von welchen zwei die allgemeine und einer eine specialisirte Lage besitzen.

Dementsprechend habe ich folgendes Schema der Darstellung zur Anwendung gebracht.

Es seien (100), (010), (001) und (111) die Hauptpole des Complexes

(Fig. 84). Nun bestimme ich zuerst auf dem Bogen  $(110):(1\bar{1}0)$  den Mittelpunkt  $c$ , welcher im Allgemeinen natürlich von dem Punkte  $(100)$  verschieden ist; dann ziehe ich durch diesen Punkt und den Punkt  $(001)$  Grosskreisbogen. Den oben aufgestellten Bedingungen gemäss übertrifft der Winkel  $c:(001)$  niemals  $90^\circ$ ; es sei die halbe Differenz der Winkel  $\delta$ . Nun orientire ich den Complex auf solche Weise, dass der Bogen  $c:(001)$  die fixirte Lage von  $ka$  (Fig. 80) erhält, und dann fällt der Punkt  $d$  in  $(001)$  der Fig. 80 und  $e$  in den Diameter  $(100):(010)$  derselben Figur. Auf diese Weise ist allen Forderungen Genüge geleistet; der auf den fixirten Bogen fallende Punkt ist  $(001)$  und die beiden anderen Punkte  $(010)$  und  $(101)$  erhalten die allgemeine Lage.

In diesem Falle finde ich keinen besonderen Grund, einen Unterschied zwischen tetragonaloiden und hexagonaloiden Krystallen zu machen, wengleich principiell dieses Verfahren keineswegs als richtig anzusehen ist. Da ausserdem die Art der Darstellung selbst sogar in dieser höchst vereinfachten Weise nicht wenig Mühe erfordert, so finde ich überhaupt, dass für die triklinen Krystalle, falls dieselben nicht zugleich pseudomonoklin sind, das Auftragen auf das allgemeine Diagramm nicht empfehlenswerth ist. Glücklicherweise sind gerade die weitaus meisten von diesen Krystallen fast als pseudomonoklin zu betrachten, und dann können sie nach den für letztere gegebenen Regeln zur Darstellung gebracht werden. Will man sich aber der speciellen Schemata für die triklinen Krystalle bedienen, so beachte man, dass für  $\alpha$ -Modalitäten der Bogen  $(100):(010)$  die Lage  $\alpha$  (Fig. 84) und für  $\beta$ -Modalitäten die Lage  $\beta$  annehmen würde.



Jetzt wenden wir uns den Krystallen des hypohexagonalen Typus zu.

Die Darstellung derselben ist der der vorigen so vollkommen analog, dass dieselben sogar auf ein und demselben Diagramm vereinigt werden können. Der einzige Unterschied ist, dass jetzt anstatt  $(001)$  der Pol  $(1000)$ , anstatt  $(100)$  der Pol  $(010\bar{1})$ , anstatt  $(010)$  der Pol  $(0121)$  und anstatt  $(111)$  der Pol  $(1110)$  zur Darstellung kommt. In allem Uebrigen herrscht eine solche Analogie, dass es vielleicht überflüssig erscheint, hier in die Einzelheiten einzugehen, und darum erspare ich mir diese Wiederholungsarbeit.

Soweit in der »Kritischen Uebersicht«.

Die erwähnte Arbeit hat mich zur Aufstellung des hier zu Grunde liegenden Gesetzes geführt; vorher war das Gesetz mir aber noch nicht bekannt, und darum wurde die eben entwickelte Darstellungsweise unabhängig von diesem Gesetze gefasst.

Jetzt, mich an dieses Gesetz anlehnd, habe ich das vollkommenere Schema der Darstellung ausgearbeitet, in welchem die erwähnten (und noch unerwähnten) schwachen Punkte keinen Platz haben.

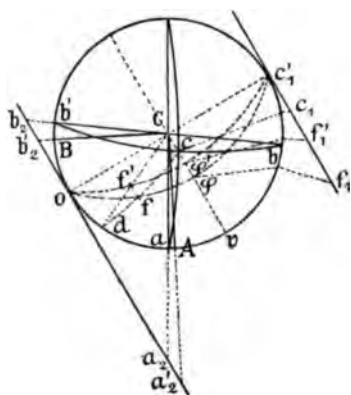
In früherer Darstellung stellte ich auf dem Diagramm den undeformierten Complex dar. Da wir aber nunmehr auf Grund des Gesetzes sagen können, dass in allen Fällen die Deformation ziemlich gering und in den meisten sehr gering ist, so erhalten wir einen viel höheren Grad der Anschaulichkeit, wenn wir die undeformierten Complexe durch so deformierte ersetzen, dass das Axensystem rectangulär wird.

Zuerst ist aber der Beweis zu erbringen, dass dies für sämtliche Krystalle auf einheitliche Weise geschehen kann.

Die Frage bezieht sich also ausschliesslich auf die monoklinen und die triklinen Krystalle. Für die allgemeine Auflösung genügt es aber, allein die letzteren in Betracht zu ziehen, da die ersteren nur einen particulären Fall derselben darstellen.

Wir werden sofort sehen, dass die Auflösung der Aufgabe sich auf die Auffindung zweier bestimmter Verschiebungen reducirt.

Fig. 82.



Es seien  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Pole von drei Hauptflächen (100), (010) und (001). Diese Pole bilden sämtlich untereinander nicht rechte, aber je einen rechten nicht übertreffende Winkel (Fig. 82). Nachdem die Verschiebung ausgeführt worden ist, kommt der Pol  $c$  in die Lage  $C$  des Projectionscentrums. Folglich ist die Verschiebungsebene die durch die Punkte  $v$  und  $c_1'$  bestimmte Ebene, die Verschiebungsrichtung die Richtung  $vC$  und die Verschiebungsgrösse die Strecke  $c_1c_1'$ , welche durch Projection der Punkte  $c$  und  $C$  von dem Punkte  $o$  aus an die Tangente  $c_1c_1'$  bestimmt wird. Nun

wollen wir betrachten, welche Lage sämtliche anderen Flächen erhalten, nachdem der Complex auf diese Weise deformirt ist. Dafür ist natürlich ausreichend, die Operation an einer einzigen Fläche zu verfolgen.

Wählen wir die Fläche  $f$ , welche in der Zone  $cd$  sich befindet. Zuerst ziehen wir die Zone  $ofc_1'$  und bestimmen dadurch den Pol  $q$  in der Zone  $cv$ . Nun projiciren wir wieder diesen Pol auf dieselbe Tangente und erhalten den Punkt  $f_1$ . Nachdem die Verschiebung ausgeführt ist, kommt der Punkt  $f_1$  in die Lage  $f_1'$ , wo  $f_1f_1' = c_1c_1'$ , d. h. der Grösse der Verschiebung gleich ist. Projiciren wir den Punkt  $f_1'$  in umgekehrter Richtung, so erhalten wir den Pol  $q'$ ; und nun ist klar, dass nach der erfolgten Deformation die Zone  $oqc_1'$  in die Lage  $oq'c_1'$  kommt; folglich erhält der Pol der Fläche  $f$  in dem neuen Complexe die Lage in der Zone  $oq'c_1'$ ; da aber der Pol  $d$  bei dieser Deformation unveränderlich in seiner Lage bleibt, wie sämtliche

Pole der verticalen Zone, so verändert sich die Lage der Zone  $dfc$  in  $df'c'$ ; also ist die neue Lage des Poles von der Fläche  $f$  jetzt der Punkt  $f'$ .

Ist die Anorthosität, also auch der Winkel  $cC$  (der Winkel  $90^\circ - \beta$  in dem obigen Sinne) sehr gering, wie dies meistens wirklich der Fall ist, so kann man annehmen, dass die beiden Pole  $f$  und  $f'$  sich auf einem und demselben Grosskreise befinden, welcher die Verticalzone in dem Punkte  $v$  trifft.

Die eben ausgeführte Verschiebung allein reicht aber noch nicht aus, um die Anorthosität vollständig zu beseitigen. Dieselbe bleibt noch bestehen, da der Winkel  $ab$  nicht ein rechter ist, aber denselben nicht übertrifft. Es bleibt noch eine andere Verschiebung vorzunehmen, um auch diesen Winkel zu einem rechten zu machen.

Dazu ist aber die Verschiebung nöthig, deren Ebene die durch die Punkte  $v$  und  $p'$  bestimmte verticale Ebene, während die Verschiebungsrichtung die horizontale Gerade  $v$  und die Verschiebungsgrösse eine noch aufzusuchende Strecke  $x$  ist, welche die Distanz zwischen  $b_2$  und  $b_2'$  bildet. Dabei ist  $b_2$  der Projectionspunkt von  $b'$  durch den Punkt  $C$ .

Wie die erste Verschiebung nicht im mindesten die verticale Zone deformirt, so deformirt diese zweite Verschiebung nicht im mindesten die irrationale Zone  $oCc_1'$ . Die beiden Verschiebungen sind also conjugirte, und als solche können sie in beliebiger Reihenfolge ausgeführt werden, d. h. der deformirte Complex hängt nicht davon ab, ob die erste oder die zweite Verschiebung zuerst ausgeführt wird<sup>1)</sup>.

Nehmen wir an, dass die Grösse  $x = b_2b_2'$  bestimmt worden ist, dann projeciren wir die Punkte  $b_2'$  und  $a_2'$  zurück durch den Punkt  $C$  und erhalten endgültig die senkrechten Pole  $A$  und  $B$ , und von der Anorthosität bleibt keine Spur mehr.

Da jetzt die Geraden  $Cb_2'$  und  $Ca_2'$  zu einander senkrecht stehen, so haben wir  $b_2'o \times a_2'o = oC^2$ , respective  $p'q' = 1$ , wenn die Strecke  $b_2'o$  durch  $p'$ ,  $a_2'o$  durch  $q'$  bezeichnet und der Radius des Projectionskreises als Einheit angenommen wird.

Bezeichnen wir aber  $b_2o$  durch  $p$  und  $a_2o$  durch  $q$ , so erhalten wir noch  $p = p' + x$  und  $q = q' - x$ ; folglich:

$$(p - x)(q + x) = -x^2 + (p - q)x + pq = 1$$

oder  $x^2 - (p - q)x + (1 - pq) = 0.$

Es bleibt also diese einfache quadratische Gleichung aufzulösen.

Wir erhalten:

<sup>1)</sup> Für Diejenigen, welchen die hier angeführten Begriffe fremd sind, erlaube ich mir, auf die »Analytisch-krystallographischen Studien« Bezug zu nehmen, wo umständlich die Deformationslehre dargelegt worden ist.

$$x = \frac{p - q \pm \sqrt{(p - q)^2 + 4pq - 4}}{2} = \frac{p - q \pm \sqrt{(p + q)^2 - 4}}{2} = \\ = \frac{\sqrt{(p + q + 2)(p + q - 2)} - (q - p)}{2}.$$

Wenn der Winkel  $ab'$  grösser ist als  $90^\circ$ , so ist  $p + q$  nothwendigerweise grösser als 2, und dabei  $q > p$ . Die Wurzel ist mit dem Vorzeichen + zu nehmen, und die Auflösung wird niemals imaginär. Besteht aber die Gleichheit  $p + q = 2$  und ist dabei  $p = q$ , so ist  $x$  natürlich gleich Null. Man merke wohl, dass als Verschiebungsebene diejenige anzunehmen ist, in Bezug auf welche die Grösse  $p + q > 2$  ist, also der betreffende Winkel  $ab'$  grösser als  $90^\circ$  ist.

Unsere Aufgabe ist somit vollständig gelöst, und nun können wir sämtliche Complexe auf einfache Weise in orthogonale umwandeln; für die letzteren ist aber die graphische Darstellung viel einfacher, und was das Wichtigste ist, der Complex wird durch einen einzigen Punkt repräsentirt.

Natürlich wäre es nicht ganz richtig gewesen, wenn bei der Charakteristik der monoklinen und triklinen Complexe wir uns allein mit den Coordinaten der betreffenden Punkte begnügen würden. Es ist durchaus nothwendig, dazu noch die Charakteristik der ausgeführten Verschiebungen hinzuzufügen.

Dies geschieht aber einfach dadurch, dass man 1) den Winkel  $bv$ , 2) den Winkel  $cC$  und 3) den Winkel  $Bb'$  angiebt. Die übrige Charakteristik stimmt mit derjenigen der rhombischen Krystalle vollständig überein.

Noch einfacher ist es, den dritten Winkel durch die Differenz zwischen  $90^\circ$  und  $ab$  zu ersetzen, was im Weiteren angenommen wird.

Wir haben aber oben gesehen, dass ausser den Verschiebungen noch eine andere Art von Deformation vorhanden ist, welche wir in der Form einer Dilatation repräsentiren können. Diese andere Deformation wird gleich Null, wenn der Winkel  $(010):(110)$  in den tetragonaloiden Krystallen gleich  $45^\circ 0'$  ist und der Winkel  $(1\bar{1}0):(0\bar{1}1)$  resp.  $(010\bar{1}):(0110)$  in den hexagonaloiden Krystallen des kubischen resp. des hypohexagonalen Typus gleich  $60^\circ 0'$  ist. Nun scheint es mir einfacher, anschaulicher und in allen anderen Rücksichten vorzüglicher, diese Deformation nicht durch eine Dilatation, sondern einfach durch Bewegung des Poles  $(110)$  resp.  $(0\bar{1}1)$  resp.  $(0110)$  zu repräsentiren. Die Bewegung von dem Pole  $(010)$  resp.  $(1\bar{1}0)$  resp.  $(010\bar{1})$  aus wird als die positive und die entgegengesetzte Bewegung als die negative aufgefasst. Bei Erfüllung dieser Bedingung führt die positive Bewegung zu positiven und die negative Bewegung zu negativen Complexen in Bezug auf die respectiven Axen.

Solche Auffassung trifft aber in Bezug auf die Hauptaxe nicht zu. Hier sind wir zu der Grundcharakteristik des Complexes gelangt, also

nehmen direct die Lage der betreffenden Pole (444) resp. (040) resp. (440) als die primitiven Daten an. Wir können diese Lagen durch die Axeneinheiten charakterisiren, wie es in Bezug auf die tetragonalen und hexagonalen Krystalle üblich ist. Aber die Charakteristik vermittelt der Axeneinheiten ist nicht anschaulich genug und dabei zu complicirt, da in einigen Fällen diese Verhältnisse bis auf die 7. Decimale angegeben werden. Die Hauptsache ist aber, dass durch die Angabe der Axeneinheiten die Lagen der Hauptpole überhaupt nicht direct ersichtlich werden, was durch die Angabe der Winkelwerthe geschieht.

Für unseren Zweck des allgemeinen Vergleiches der Complexe kommt übrigens nur ein sehr geringer Grad von Genauigkeit in Betracht, da die nächst stehenden Glieder einer isomorphen Reihe sich oft durch eine Anzahl von ganzen Graden unterscheiden.

Aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, dieses Verhältniss durch möglichst einfache rationale Brüche zum Ausdruck zu bringen. Natürlich steht der Grad der Einfachheit des Ausdruckes in directem Zusammenhange mit dem Grade der zu erzielenden Genauigkeit. Und nun finde ich, dass dieser Grad etwa in den Grenzen von  $1^0$ — $2^0$  ganz zureichend ist für den aufgestellten Zweck; zugleich aber ist dieser Grad durch die einfachsten Zahlen der ersten fünf Perioden zu erreichen, wie aus den drei folgenden Tabellen ersichtlich ist, deren erste sich auf die tetragonalen Krystalle, die zweite auf die trigonalen (d. h. hexagonale vom kubischen Typus) und die dritte auf die hexagonalen des hypohexagonalen Typus bezieht.

#### 4. Die Zone [100] der tetragonalen Krystalle.

[illegible]

Ausnahmsweise, für die äussersten und mittleren Glieder, empfiehlt es sich, noch die Zahlen der 6., 7. und 8. Periode heranzuziehen, also:

46	56	65	61
90° 27'	89° 48'	50° 42'	80° 33'
47	67	76	74
80° 3'	40° 36'	49° 24'	84° 53'
48	78	87	84
70° 8'	44° 44'	48° 49'	82° 52'

$$x = \frac{p - q \pm \sqrt{(p - q)^2 + 4pq - 4}}{2} = \frac{p - q \pm \sqrt{(p + q)^2 - 4}}{2} = \frac{\sqrt{(p + q + 2)(p + q - 2)} - (q - p)}{2}.$$

Wenn der Winkel  $ab'$  grösser ist als  $90^\circ$ , so ist  $p + q$  notwendigerweise grösser als 2, und dabei  $q > p$ . Die Wurzel ist mit dem Vorzeichen  $+$  zu nehmen, und die Auflösung wird niemals imaginär. Besteht aber die Gleichheit  $p + q = 2$  und ist dabei  $p = q$ , so ist  $x$  natürlich gleich Null. Man merke wohl, dass als Verschiebungsebene diejenige anzunehmen ist, in Bezug auf welche die Grösse  $p + q > 2$  ist, also der betreffende Winkel  $ab'$  grösser als  $90^\circ$  ist.

Unsere Aufgabe ist somit vollständig gelöst, und nun können wir sämtliche Complexe auf einfache Weise in orthogonale umwandeln; für die letzteren ist aber die graphische Darstellung viel einfacher, und was das Wichtigste ist, der Complex wird durch einen einzigen Punkt repräsentirt.

Natürlich wäre es nicht ganz richtig gewesen, wenn bei der Charakteristik der monoklinen und triklinen Complexe wir uns allein mit den Coordinaten der betreffenden Punkte begnügen würden. Es ist durchaus nothwendig, dazu noch die Charakteristik der ausgeführten Verschiebungen hinzuzufügen.

Dies geschieht aber einfach dadurch, dass man 1) den Winkel  $b\bar{v}$ , 2) den Winkel  $cC$  und 3) den Winkel  $Bb'$  angiebt. Die übrige Charakteristik stimmt mit derjenigen der rhombischen Krystalle vollständig überein.

Noch einfacher ist es, den dritten Winkel durch die Differenz zwischen  $90^\circ$  und  $ab$  zu ersetzen, was im Weiteren angenommen wird.

Wir haben aber oben gesehen, dass ausser den Verschiebungen noch eine andere Art von Deformation vorhanden ist, welche wir in der Form einer Dilatation repräsentiren können. Diese andere Deformation wird gleich Null, wenn der Winkel  $(010):(110)$  in den tetragonaloiden Krystallen gleich  $45^\circ 0'$  ist und der Winkel  $(1\bar{1}0):(0\bar{1}1)$  resp.  $(010\bar{1}):(0110)$  in den hexagonaloiden Krystallen des kubischen resp. des hypohexagonalen Typus gleich  $60^\circ 0'$  ist. Nun scheint es mir einfacher, anschaulicher und in allen anderen Rücksichten vorzüglicher, diese Deformation nicht durch eine Dilatation sondern einfach durch Bewegung des Poles  $(110)$  resp.  $(0\bar{1}1)$  resp.  $(0110)$  zu repräsentiren. Die Bewegung von dem Pole  $(010)$  resp.  $(1\bar{1}0)$  resp.  $(010\bar{1})$  aus wird als die positive und die entgegengesetzte Bewegung als die negative aufgefasst. Bei Erfüllung dieser Bedingung führt die positive Bewegung zu positiven und die negative Bewegung zu negativen Complexen in Bezug auf die respectiven Axen.

Solche Auffassung trifft aber in Bezug auf die Hauptaxe nicht. Hier sind wir zu der Grundcharakteristik des Complexes gelangt, »

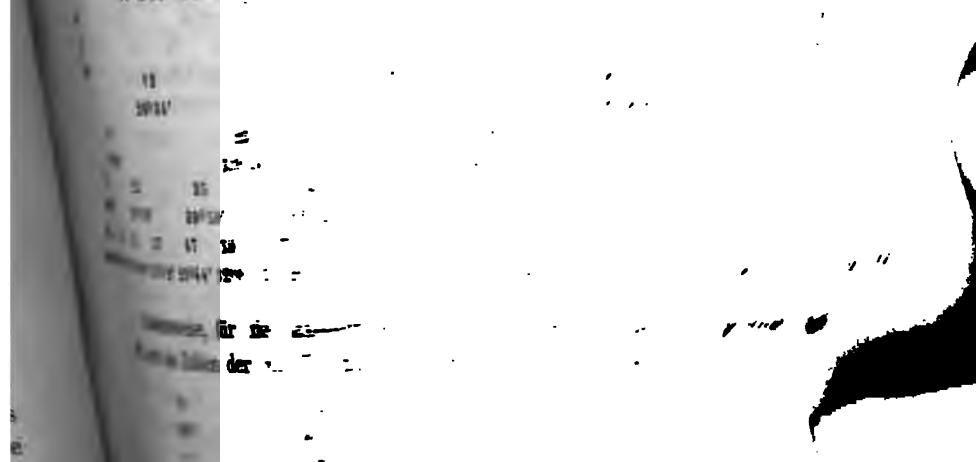


1. Einleitung  
 2. Ziele und Zwecksetzung  
 3. Methoden und Vorgehensweise  
 4. Ergebnisse und Diskussion  
 5. Fazit und Schlussfolgerungen  
 6. Anhang  
 7. Literaturverzeichnis  
 8. Abbildung  
 9. Tabelle  
 10. Formel  
 11. Diagramm  
 12. Skizze  
 13. Zeichnung  
 14. Plan  
 15. Skizze  
 16. Zeichnung  
 17. Plan  
 18. Skizze  
 19. Zeichnung  
 20. Plan  
 21. Skizze  
 22. Zeichnung  
 23. Plan  
 24. Skizze  
 25. Zeichnung  
 26. Plan  
 27. Skizze  
 28. Zeichnung  
 29. Plan  
 30. Skizze  
 31. Zeichnung  
 32. Plan  
 33. Skizze  
 34. Zeichnung  
 35. Plan  
 36. Skizze  
 37. Zeichnung  
 38. Plan  
 39. Skizze  
 40. Zeichnung  
 41. Plan  
 42. Skizze  
 43. Zeichnung  
 44. Plan  
 45. Skizze  
 46. Zeichnung  
 47. Plan  
 48. Skizze  
 49. Zeichnung  
 50. Plan  
 51. Skizze  
 52. Zeichnung  
 53. Plan  
 54. Skizze  
 55. Zeichnung  
 56. Plan  
 57. Skizze  
 58. Zeichnung  
 59. Plan  
 60. Skizze  
 61. Zeichnung  
 62. Plan  
 63. Skizze  
 64. Zeichnung  
 65. Plan  
 66. Skizze  
 67. Zeichnung  
 68. Plan  
 69. Skizze  
 70. Zeichnung  
 71. Plan  
 72. Skizze  
 73. Zeichnung  
 74. Plan  
 75. Skizze  
 76. Zeichnung  
 77. Plan  
 78. Skizze  
 79. Zeichnung  
 80. Plan  
 81. Skizze  
 82. Zeichnung  
 83. Plan  
 84. Skizze  
 85. Zeichnung  
 86. Plan  
 87. Skizze  
 88. Zeichnung  
 89. Plan  
 90. Skizze  
 91. Zeichnung  
 92. Plan  
 93. Skizze  
 94. Zeichnung  
 95. Plan  
 96. Skizze  
 97. Zeichnung  
 98. Plan  
 99. Skizze  
 100. Zeichnung  
 101. Plan  
 102. Skizze  
 103. Zeichnung  
 104. Plan  
 105. Skizze  
 106. Zeichnung  
 107. Plan  
 108. Skizze  
 109. Zeichnung  
 110. Plan  
 111. Skizze  
 112. Zeichnung  
 113. Plan  
 114. Skizze  
 115. Zeichnung  
 116. Plan  
 117. Skizze  
 118. Zeichnung  
 119. Plan  
 120. Skizze  
 121. Zeichnung  
 122. Plan  
 123. Skizze  
 124. Zeichnung  
 125. Plan  
 126. Skizze  
 127. Zeichnung  
 128. Plan  
 129. Skizze  
 130. Zeichnung  
 131. Plan  
 132. Skizze  
 133. Zeichnung  
 134. Plan  
 135. Skizze  
 136. Zeichnung  
 137. Plan  
 138. Skizze  
 139. Zeichnung  
 140. Plan  
 141. Skizze  
 142. Zeichnung  
 143. Plan  
 144. Skizze  
 145. Zeichnung  
 146. Plan  
 147. Skizze  
 148. Zeichnung  
 149. Plan  
 150. Skizze  
 151. Zeichnung  
 152. Plan  
 153. Skizze  
 154. Zeichnung  
 155. Plan  
 156. Skizze  
 157. Zeichnung  
 158. Plan  
 159. Skizze  
 160. Zeichnung  
 161. Plan  
 162. Skizze  
 163. Zeichnung  
 164. Plan  
 165. Skizze  
 166. Zeichnung  
 167. Plan  
 168. Skizze  
 169. Zeichnung  
 170. Plan  
 171. Skizze  
 172. Zeichnung  
 173. Plan  
 174. Skizze  
 175. Zeichnung  
 176. Plan  
 177. Skizze  
 178. Zeichnung  
 179. Plan  
 180. Skizze  
 181. Zeichnung  
 182. Plan  
 183. Skizze  
 184. Zeichnung  
 185. Plan  
 186. Skizze  
 187. Zeichnung  
 188. Plan  
 189. Skizze  
 190. Zeichnung  
 191. Plan  
 192. Skizze  
 193. Zeichnung  
 194. Plan  
 195. Skizze  
 196. Zeichnung  
 197. Plan  
 198. Skizze  
 199. Zeichnung  
 200. Plan  
 201. Skizze  
 202. Zeichnung  
 203. Plan  
 204. Skizze  
 205. Zeichnung  
 206. Plan  
 207. Skizze  
 208. Zeichnung  
 209. Plan  
 210. Skizze  
 211. Zeichnung  
 212. Plan  
 213. Skizze  
 214. Zeichnung  
 215. Plan  
 216. Skizze  
 217. Zeichnung  
 218. Plan  
 219. Skizze  
 220. Zeichnung  
 221. Plan  
 222. Skizze  
 223. Zeichnung  
 224. Plan  
 225. Skizze  
 226. Zeichnung  
 227. Plan  
 228. Skizze  
 229. Zeichnung  
 230. Plan  
 231. Skizze  
 232. Zeichnung  
 233. Plan  
 234. Skizze  
 235. Zeichnung  
 236. Plan  
 237. Skizze  
 238. Zeichnung  
 239. Plan  
 240. Skizze  
 241. Zeichnung  
 242. Plan<

Für unseren Zweck ist es notwendig, dass die Temperatur nicht nur ein bestimmtes Niveau erreicht, sondern auch in einem bestimmten Bereich gehalten wird. Dies ist durch die Verwendung von Heizelementen und Temperatursensoren möglich, die in der Lage sind, die Temperatur präzise zu steuern und zu überwachen. Die Temperatur sollte in einem Bereich von 20 bis 30 Grad Celsius gehalten werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu maximieren und die Stabilität der Reaktion zu gewährleisten.

Aus diesem Grunde ist es vorzuziehen, dem Ausdruck für einfache rationale Brüche zum Ausdruck zu bringen, wie weit der Grad der Einfachheit des Ausdruckes in directem Verhältnisse zum Grade der zu erzielenden Genauigkeit steht. Und man findet, daß die ersten fünf Perioden sind etwa in den Grenzen von  $4^0$ — $2^0$  ganz zureichend, um die Genauigkeit zum Zweck; zugleich aber ist dieser Grad durch die einfache Form des Ausdruckes in fünf Perioden zu erreichen, wie aus den drei folgenden Beispielen ersichtlich ist, deren erste sich auf die trigonalen, die zweite auf die hexagonalen (d. h. hexagonalen) und die dritte auf die hexagonalen des hexagonalen Systems bezieht.

## 1. Die Zone: ..... 8, . . .





Für Rutil ist derselbe Winkel  $32^{\circ} 47'$ ; dem entspricht  $\frac{3}{4}$ ; das Verhältniss dieser Brüche ist mehr als  $\frac{3 \cdot 7}{2 \cdot 4}$ , also dem Werthe  $\frac{3}{4}$  angenähert.

Für Calcit beträgt der Winkel  $(111):(001) = 44^{\circ} 36'$ ; dies entspricht etwa dem Werthe  $\frac{3}{4}$  (genauer  $\frac{5}{8}$ ). Man hätte sagen können, dass der Complex dieses Minerals in einfachem heteromorphen Verhältnisse zum kubischen steht, aber stark negativ ist; dieser Ausdruck würde aber nur grob annähernd sein.

Für Nephelin beträgt der Winkel  $(1000):(1110) = 44^{\circ} 5'$ . Dem entspricht der Werth  $\frac{5}{8}$ . Obgleich der Complex dieses Minerals dem hexagonal-isotropen ziemlich nahe steht, so kann doch auch nicht ein so einfaches heteromorphes Verhältniss vorausgesetzt werden. Jedenfalls ist derselbe schwach negativ.

In den Krystallen der rhombischen Syngonie werden die betreffenden Zahlen für verschiedene Zonen verschieden, und dem hier gestellten Zwecke des Vergleiches entsprechend wäre daraus das Mittel zu nehmen.

Zum Beispiel für Antimonit haben wir die Winkel:  $(001):(011) = 45^{\circ} 30'$  und  $(001):(101) = 45^{\circ} 43'$ . Die Mittelzahl ist  $45^{\circ} 36'$  und dem würde der Bruch  $\frac{1}{2}$  entsprechen.

Für Stephanit haben wir die Winkel:  $(1000):(1101) = 34^{\circ} 25'$  und  $(1000):(1110) = 32^{\circ} 45'$ . Die Mittelzahl ist  $33^{\circ} 35'$  und dem würde der Bruch  $\frac{1}{3}$  entsprechen.

Aber wegen der Uebereinstimmung mit der graphischen Darstellung bin ich endgültig bei bestimmten Winkeln stehen geblieben, und zwar für die tetragonaloiden Krystalle bei dem Winkel  $(001):(111)$ , für die trigonaloiden Krystalle bei dem Winkel  $(111):(010)$  und für die hexagonaloiden Krystalle bei dem Winkel  $(1000):(1110)$  (dabei werden stets die deformirten, also orthogonalen, Complexe gemeint).

Für diejenigen Krystalle, welche in Bezug auf die Nebenaxen stark positiv oder negativ sind, zeigen natürlich die betreffenden Zahlen grösseren Unterschied, und es kommen ausnahmsweise sogar Fälle vor, in welchen schwer zu entscheiden ist, welche Axe die Hauptaxe und welche die Nebenaxe ist.

Für Baryt haben wir:  $(001):(101) = 52^{\circ} 43'$  und  $(001):(011) = 58^{\circ} 10'$ . Die Mittelzahl ist  $55^{\circ} 26'$ . Dem entspricht der Bruch  $\frac{7}{8}$ , also beinahe  $\frac{3}{4}$ . Für Cölestin haben wir bei der üblichen Aufstellung  $(010):(110) = 52^{\circ} 0'$  und  $(001):(011) = 52^{\circ} 4'$ . Diese Zahlen würden als genau gleiche zu halten sein<sup>1)</sup>. Aus denselben kann sogar Zweifel entstehen, welche Axe die Hauptaxe sei, wenn nicht die nahen isomorphen Verhältnisse zu Baryt auf die Frage bestimmte Antwort gegeben hätten.

<sup>1)</sup> Ueber die besonderen Eigenschaften der Complexe der Barytgruppe vergl. Anhang 3.

Aus allem Vorhergehenden ist ersichtlich, auf welche Weise ein Complex am einfachsten zu charakterisiren ist. Da diese Charakteristik einen ganz anderen Zweck verfolgt, als die krystallographischen Constanten es thun, so ist sie auch ganz anders beschaffen. Es wäre nicht dem Zwecke entsprechend, in derselben möglichste Genauigkeit zu erstreben; gerade umgekehrt. Diese Charakteristik muss eben für die nächst stehenden, isomorphen Complexe dieselbe sein, und nun unterscheiden sich in der Wirklichkeit solche Complexe um eine Anzahl von Graden.

Nun wollen wir die auf Grund der eben erklärten Principien geschaffene Charakteristik als Symbol des Complexes bezeichnen; und die nächste Aufgabe wird sein, zu untersuchen, welche Form für verschiedene Modalitäten das Symbol erhält.

Zuerst ist klar, dass für die zwei besonderen, singulären Complexe — den kubischen und den hexagonal-isotropen — das Symbol sich einfach auf die Zahl 1 reducirt.

Zwischen beiden Complexen ist aber ein fundamentaler Unterschied vorhanden: der kubische Complex ist etwas Stetiges, Stabiles, der hexagonal-isotrope Complex ist etwas Vorübergehendes, Labiles. Da es aber sonst wünschenswerth erscheint, in dem Symbole von so verschiedenen Dingen ein unterscheidendes Merkmal beizufügen, so glaube ich zweckmässig den zweiten dieser Grundcomplexe durch  $1_6$  auszuzeichnen, wo die Ziffer 6 die Zugehörigkeit zum hypohexagonalen Typus bedeutet.

Für die tetragonalen Complexe haben wir das Symbol von der Form  $\frac{a}{b}$  erhalten, wo  $a$  und  $b$  einfache ganze Zahlen sind. Ist  $a > b$ , so ist der Complex positiv; ist  $a < b$ , so ist der Complex negativ. Für die pseudokubischen Complexe wird die Gleichheit  $a = b = 1$  bestehen. Die tetragonalen pseudokubischen Complexe sind aber wieder von vorübergehender Bedeutung, und darum empfiehlt es sich, solche Complexe durch  $1_4$  zu bezeichnen, wo 4 die Zugehörigkeit zu den tetragonaloiden Krystallen bedeutet. Somit erhalten überhaupt die tetragonalen Krystalle das Symbol  $\frac{a}{b_{(4)}}$  oder vielleicht zweckmässiger  $a : b$ .

Unter den hexagonalen Krystallen sind die des kubischen Typus von denen des hypohexagonalen zu unterscheiden. Für die letzteren erhalten wir das Symbol  $a : b$  und für die ersteren empfiehlt sich die Form  $a : b$ . Specieil werden der pseudokubische resp. pseudo-hexagonal-isotrope Complex durch  $1^3$  resp.  $1^6$  bezeichnet.

Bei der Bezeichnung der rhombischen Krystalle ist in das Symbol noch die positive resp. negative Bewegung in der Hauptzone aufzunehmen,

und natürlich sind wieder die Krystalle des kubischen von denen des hexagonalen Typus zu unterscheiden.

Für die letzteren erhalten wir einfach das Symbol  $a : b$  resp.  $a : b$ .  
 $\begin{matrix} 6 & 6 \\ +\varphi & -\varphi \end{matrix}$

Das erste bezieht sich auf die in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$  positiven und das letzte auf die negativen Krystalle. Ist der Krystall pseudohexagonal, so

erhalten wir  $a : b$ ; ist derselbe pseudohexagonal-isotrop, so entsteht die Form  $\begin{matrix} 6 & 6 \\ 0 & 0 \end{matrix}$ .

Für die Krystalle des kubischen Typus verlieren die Vorzeichen  $+$  und  $-$  ihren directen Sinn, da in den Modalitäten erster Art die positive Axe stets als die erste angenommen wird und in den Modalitäten zweiter Art die positive Axe als die Axe  $[110]$  (die negative als  $1\bar{1}0$ ) angenommen wird.

Wegen der Analogie und Einfachheit können wir jedoch die Vorzeichen beibehalten, aber denselben andere Bedeutung zuschreiben;  $+$  für die Modalitäten erster und  $-$  für die Modalitäten zweiter Art. Das Symbol der pseudo-

tetragonalen Krystalle erhält die Form  $\begin{matrix} 4 & 4 \\ 0 & 0 \end{matrix} a : b$  und das der pseudokubischen  $\begin{matrix} 4 & 4 \\ 0 & 0 \end{matrix}$ .

In den monoklinen Krystallen, entsprechend der grossen Anzahl der ihnen zukommenden Modalitäten, müssen sich auch die Symbole durch Verschiedenartigkeit auszeichnen.

In allen Krystallen überhaupt müssen wir, bevor wir das Symbol ermitteln, zuerst die Verschiebung ausführen, welche die Anorthosität ausgleicht. Um aber dies auszudrücken, ist die Angabe der Differenz des betreffenden Winkels und des rechten hinreichend. Bezeichnen wir diese Differenz durch  $\chi$  und wollen wir die betreffende Winkelgrösse oben schreiben. Dann wird direct aus der Anwesenheit derselben die Zugehörigkeit zu monokliner Syngonie ersichtlich.

Nun wollen wir verschiedene Fälle besprechen.

Ist die Hauptaxe des tetragonaloiden monoklinen Krystalles die com-

plexiale Symmetrieaxe, so erhalten wir einfach das Symbol  $\begin{matrix} 4, \chi \\ a : b. \end{matrix}$  Wir  $\pm\varphi$

schreiben unten ein oder anderes Vorzeichen, je nachdem die deformirten Krystalle der Modalität erster oder zweiter Art angehören.

Befindet sich aber die Hauptaxe in der complexialen Symmetrieebene, so erhalten wir die Modalitäten, welche denen der rhombischen Modalitäten analog sind. Den Modalitäten erster Art entsprechen diejenigen, für welche a) die complexiale Symmetrieaxe  $[010]$  und b)  $[100]$  ist; den Modalitäten zweiter Art aber diejenigen, für welche c) die complexiale Symmetrieaxe  $[1\bar{1}0]$  und d)  $[110]$  ist. Um a) von b) und c) von d) zu unterscheiden, schreiben wir in dem Symbol  $\chi$  mit  $+$  für a) und c) und  $-$  für b) und d).

Demgemäss würden diesen vier Fällen folgende Symbole entsprechen:

$$\begin{array}{cccc} \begin{array}{c} \bar{4}; +\chi \\ \text{a) } a:b \\ +\varphi \end{array} & \begin{array}{c} \bar{4}; -\chi \\ \text{b) } a:b \\ +\varphi \end{array} & \begin{array}{c} \bar{4}; +\chi \\ \text{c) } a:b \\ -\varphi \end{array} & \begin{array}{c} \bar{4}; -\chi \\ \text{d) } a:b \\ -\varphi \end{array} \end{array}$$

Ist  $\chi$  sehr klein, so erhalten wir die pseudorhombischen Modalitäten  $\bar{4}, 0$  und  $a:b$ . Ist  $\varphi$  sehr klein, so erhalten wir besondere Modalitäten  $+ \varphi$  und  $- \varphi$ .  
 $\bar{4}, +\chi$  und  $\bar{4}, -\chi$   
 $a:b$  und  $a:b$ , welche den pseudotetragonalen Complexen entsprechen.  
 $0$   $0$

Ist aber dabei noch  $\chi$  sehr klein, so entstehen die pseudotetragonalen im engeren Sinne des Wortes  $a:b$ .  
 $\bar{4}, 0$   
 $0$

Für die trigonaloiden Krystalle erhalten wir ganz parallel die Modalitäten:

$$\begin{array}{cccc} \begin{array}{c} 3; +\chi \\ \text{1) } a:b \\ +\varphi \end{array} & \begin{array}{c} 3; -\chi \\ \text{2) } a:b \\ +\varphi \end{array} & \begin{array}{c} 3; +\chi \\ \text{3) } a:b \\ -\varphi \end{array} & \begin{array}{c} 3; -\chi \\ \text{4) } a:b \\ -\varphi \end{array} \end{array}$$

In diesen Symbolen bedeutet  $+\varphi$ , dass der Winkel  $(\bar{4}\bar{1}0):(\bar{0}\bar{1}\bar{1}) > 60^\circ$ , und  $+\chi$  bedeutet, dass der Winkel  $(111):(11\bar{2}) > 90^\circ$ ; negative Vorzeichen bedeuten natürlich das Entgegengesetzte.

Im Falle  $\chi = 0$  erhalten wir einen besonderen Complex, welcher der rhombischen Sygonie zuzurechnen ist, aber eine specielle Formenentwicklung aufweist. Die complexialen Symmetrieelemente sind zwar dieselben, wie in rhombischen Complexen überhaupt, die wirklichen Symmetrieelemente können aber nur diejenigen sein, welche der monoklinen Sygonie eigen sind. Deswegen ist dieser Complex als ebenso vorübergehend zu betrachten, wie z. B. der hexagonal-isotrope. Trotzdem halte ich es für möglich, die Complexe überhaupt, in welchen  $\chi$  sehr klein ist, als pseudorhombische, und diejenigen, in welchen  $\varphi$  sehr klein ist, als pseudohexagonale zu bezeichnen.

Unter den Krystallen des hypohexagonalen Typus sind zuerst die Modalitäten zu unterscheiden, in denen die Hauptaxe als complexiale Symmetrieaxe auftritt, und welche in den Symbolen  $a:b$  und  $a:b$  ihren Ausdruck finden.

$6; \chi$   $6; \chi$   
 $+ \varphi$   $- \varphi$   
 In diesen Symbolen drückt  $+\varphi$  aus, dass der Winkel  $(010\bar{1}):(0110)$  grösser, und  $-\varphi$ , dass derselbe Winkel kleiner ist als  $60^\circ$ .

Dann kommen die Modalitäten in Betracht, in welchen sich die Hauptaxe in der complexialen Symmetrieebene befindet und als complexiale Symmetrieachsen die Axen  $[010\bar{1}]$  resp.  $[0121]$  auftreten.

Nun ist klar, dass diese Modalitäten in den Symbolen

$$\begin{array}{cccc} 6; +\chi & 6; +\chi & 6; -\chi & 6; -\chi \\ a:b & a:b & a:b & a:b \\ +\varphi & -\varphi & +\varphi & -\varphi \end{array}$$

ihren Ausdruck finden;  $+\chi$  weist auf  $[010\bar{1}]$  als die complexiale Symmetrieaxe hin.

In den Complexen der triklinen Syngonie ist in das Symbol noch der Ausdruck der Verschiebung zweiter Art hinzuziehen. Derselbe besteht aus zwei Winkelgrössen; die eine entspricht dem Winkel  $\alpha v$  der Fig. 82 (S. 462) und die zweite dem Winkel  $\epsilon C$ , d. h.  $\beta$ . Wir wollen den ersten Winkel durch  $\psi$  bezeichnen und in positiver Richtung von  $(100)$  resp.  $(\bar{1}\bar{1}2)$  resp.  $(0121)$  ab rechnen.

Dann ist klar, dass die verschiedenen Modalitäten durch folgende Symbole zum Ausdruck kommen.

Die tetragonaloiden Complexe durch

$$\begin{array}{cc} 4; \chi & \beta \\ a:b; +\psi & \text{und} \quad a:b; -\psi \\ \varphi & \varphi \end{array}$$

$+\psi$  entspricht den oben erwähnten  $\alpha$ -Modalitäten und  $-\psi$  den  $\beta$ -Modalitäten.

Ist  $\beta = 0$ , so erhalten wir einen pseudomonoklinen Complex. Denselben stellen wir aber auch durch die Ausgleichung der triklinen Anorthosität her. Nun ist es klar, dass unter den auf diese Weise hergestellten Complexen wir genau dieselben Fälle zu unterscheiden haben, wie bei den monoklinen Krystallen, also folgende sechs Modalitäten: 1) und 2)  $\chi$  ohne Vorzeichen,  $\varphi$  mit  $+$  oder  $-$ ; bei den anderen vier Modalitäten kommt auch dem  $\chi$  Vorzeichen  $+$  oder  $-$  zu<sup>1)</sup>.

Die trigonaloiden Complexe werden durch

$$\begin{array}{cc} 3; \pm\chi & \beta \\ a:b; +\psi & \text{und} \quad a:b; -\psi \\ \pm\varphi & \pm\varphi \end{array}$$

und die Complexe des hypohectagonalen Typus durch

$$\begin{array}{cc} 6; \chi & \beta \\ a:b; +\psi & \text{und} \quad a:b; -\psi \\ \pm\varphi & \pm\varphi \end{array}$$

ausgedrückt; in allen Fällen entspricht der erste Theil des Symbols demjenigen der monoklinen Krystalle, und der Winkel  $\beta$  ist stets der kleinste

1) Wie oben (S. 454) erwähnt, ist unter  $\beta$  nicht speciell die der Hauptaxe  $[001]$  zukommende Anorthosität, sondern die geringste unter den drei jeder besonderen Axe entsprechenden zu verstehen. Von diesem Standpunkte aus erweist sich, dass die grosse Mehrzahl der triklinen Krystalle überhaupt (incl. trigonaloiden und hexagonaloiden) den monoklinen sehr nahe stehen. Vergl. Anhang 4.

unter den drei Anorthositätswinkeln. Allein in trigonaloiden Complexen bezieht derselbe sich stets auf die Anorthosität der Axe  $[1\bar{1}0]$ .

Nun erlaube ich mir diese Arbeit mit der Ermittlung der Symbole für sämtliche oben angegebene Beispiele zu beschliessen.

6; 4.

Dem Beispiele 1 entspricht das Symbol  $5 : 3(63)$ .  
+ 9

Dieses Symbol zeigt, dass der Complex dem hypohexagonalen Typus und der monoklinen Syngonie angehört, dass als complexiale Symmetrieaxe die Hauptaxe  $[1000]$  auftritt, dass der Anorthositätsgrad durch den Winkel  $4^\circ$  ausgedrückt wird, dass der Complex stark positiv in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$  ist und dass derselbe ebenfalls stark positiv in Bezug auf die Hauptaxe ist. Das Verhältniss lässt sich durch die Tafel VI ermitteln, wo der Complex seine graphische Repräsentation durch einen bestimmten Punkt gefunden hat.

6; + 4

Dem Beispiele 2 entspricht das Symbol  $3 : 2(59)$ .  
+ 15.

Dieses Symbol zeigt, dass der Complex demselben Typus angehört und monoklin ist, dass als complexiale Symmetrieaxe die Axe  $[010\bar{1}]$  auftritt, dass der Anorthositätsgrad durch den Winkel  $4^\circ$  ausgedrückt wird, dass er extrem stark positiv in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$  ist und fast neutral in Bezug auf die Hauptaxe, nur schwaches positives Vorzeichen aufweisend.

Die graphische Repräsentation s. auf der Tafel VI.

6; 11.

Dem Beispiele 3 entspricht das Symbol  $5 : 7(38)$ .  
+ 5

Der Unterschied im Vergleich mit Beispiel 1 besteht in viel grösserem Anorthositätsgrade, geringerer Abweichung von den echt hexagonalen Kristallen, obgleich die Abweichung in demselben Sinne stattfindet, und ganz besonders durch starkes negatives Vorzeichen.

Die graphische Repräsentation s. auf der Taf. VI.

6; 4

Dem Beispiele 4 entspricht das Symbol  $7 : 8(47)$ .  
+ 3

Der Complex steht noch näher dem echten hexagonalen und dabei hexagonal-isotropen. Graphische Repräsentation s. auf der Tafel VI.

6; 8

Dem Beispiele 5 entspricht das Symbol  $7 : 5(58)$ .  
- 8

Hier sehen wir zum ersten Male den Winkel  $\varphi$  mit dem negativen Vorzeichen. Sonst ist nichts Besonderes anzumerken. Die graphische Repräsentation s. auf der Tafel VI.

6; + 11

Dem Beispiele 6 entspricht das Symbol  $4 : 2(32)$ .  
- 5



Die Modalität stimmt mit derjenigen des Beispiels 2 überein bis auf das Vorzeichen des Winkels  $\varphi$ , welches entgegengesetzt ist und auch entgegengesetztem Hauptzeichen.

Schon an diesen Beispielen sind wir fünf verschiedenen Modalitäten begegnet. Nur die Complexe der Beispiele 3 und 4 beziehen sich auf eine und dieselbe Modalität, und doch bemerkt man unter ihnen einen grossen Unterschied.

Das letzte Beispiel ist gerade dasjenige, welchem der Autor der Krystallmessung geringeren Anorthositätsgrad zuschrieb, als es wirklich der Fall ist. Die graphische Repräsentation s. auf der Tafel VI.

6; 2      0

Dem Beispiele 7<sup>1)</sup> entspricht das Symbol  $6 : 7(43.); ?$   
+ 3.

Das Symbol sagt aus, dass der betreffende Complex triklin-pseudomonoklin ist, da der Winkel  $\beta$  gleich Null ist. In solchem Falle ist natürlich der Winkel  $\psi$  unbestimmt. Da aber in der That durch 0 eine kleine Grösse bezeichnet wird, so muss  $\psi$  eine bestimmte Grösse haben, deren Ermittlung aber zu umständlich gewesen wäre, ohne davon einen Nutzen für die Charakteristik des Complexes zu erzielen. Demgemäss ziehe ich vor, die Grösse durch ein Fragezeichen zu ersetzen. Uebrigens haben wir einen den monoklinen so nahe stehenden Complex, dass sogar die Formenentwicklung vollständig die den monoklinen Krystallen entsprechende ist. Graphische Repräsentation s. auf der Tafel VI.

6; +7      2

Dem Beispiele 8 entspricht das Symbol  $3 : 2(59.); -65$ .  
+ 1

Der Complex ist also ein echt trikliner; die Anorthosität kommt jetzt schon durch zwei Winkel zum Ausdruck:  $\beta = 2$  und  $\chi = 7$ . Wie die meisten triklinen Complexe, steht auch dieser den monoklinen sehr nahe. In dem Hauptverhältnisse ist 2 geschrieben, um zu zeigen, dass dasselbe noch etwas näher dem Verhältnisse 7 : 5 steht.

6; +16      2

Dem Beispiele 9 entspricht das Symbol  $4.(54.); + ?$ .  
+ 1

Dieser Complex, im Gegensatze zu den vorigen, zeichnet sich durch starke Anorthosität aus. Auch gehört dieser Complex zu den  $\alpha$ - und nicht zu den  $\beta$ -Modalitäten der triklinen Krystalle wie der vorige.

---

4) Den hier dargelegten Principen zufolge müssen die S. 334 aufgeführten Transformationsgleichungen durch

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = p_1 : p_2 + 3p_3 : p_2 - p_3 : -3p_3$$

ersetzt werden. Nur dieser, allein zulässigen, Einstellung entspricht auch das hierzu gehörende Symbol.

Beispiel 10: infolge zahlreicher Widersprüche in den Messungszahlen wäre es riskirt, ein bestimmtes Symbol aufzustellen.

Dem Beispiele 11 entspricht das Symbol  $\begin{matrix} 6; +3 & 4 \\ 4 \cdot : 3(57); +? \\ +2 \end{matrix}$

Ich hoffe, dass der Sinn jeder Zahl jetzt schon anschaulich klar ist; daraus ist u. a. zu ersehen, dass dieser Complex zu den  $\alpha$ -Modalitäten der triklinen Krystalle gehört.

Vergleicht man dieses Symbol mit dem des 5. Beispiels, so findet man solchen Grad der Verwandtschaft, dass die Substanzen wirklich für morphotrope zu halten sind. Dies ergibt sich auch aus dem Vergleich der Lage der betreffenden Punkte in der Tafel VI; das grösste Auseinandergehen bezieht sich auf die Nebenaxen, indem der Complex des Beispiels 5 stark negativ und dieser schwach positiv in Bezug auf die Axe  $[010]$  ist. Diese Verwandtschaft der Polysynгонie wurde schon oben erwähnt, obgleich dieselbe sich auf Substanzen bezieht, welche in dem Gehalte an Krystallisationswasser differiren.

Dem Beispiele 12 entspricht das Symbol  $\begin{matrix} 6; +17. & 4 \\ 4(46 \cdot) : 2; -20. \\ +7. \end{matrix}$

Der Complex zeichnet sich durch starke monokline Anorthosität aus; in gewissem Sinne steht er zum isotropen Complex nahe.

Dem Beispiele 13 entspricht das Symbol  $\begin{matrix} 6; +12. & 8 \\ 4(50 \cdot); \text{ca. } -90 \\ -4 \end{matrix}$

Nun kommen Beispiele trigonalödrer Complexe.

Als besonders merkwürdiges Beispiel erscheint 14, für welches das Symbol  $\begin{matrix} 3 \\ 4(55) \end{matrix}$  gilt. Als pseudokubischen in engem Sinne des Wortes können wir denselben ebenfalls durch das Symbol  $\begin{matrix} 4 \\ 0 \end{matrix}$  bezeichnen.

Die beiden Symbole sind gleichbedeutend. Repräsentation s. auf der Tafel VII.

Dem Beispiele 15 entspricht das Symbol  $\begin{matrix} 3; +4 \\ 4 : 3(64). \end{matrix}$  Der Complex ist also  $+4$

für pseudohexagonal zu halten, was durch die Werthe der Winkel  $\chi$  und  $\varphi$  bedingt wird, welche beide sehr gering sind; doch ist der Complex von dem pseudokubischen entfernt und wesentlich positiv, wenn auch ziemlich schwach. Repräsentation auch dieses, wie sämtlicher anderer Complexe des kubischen Typus s. auf der Tafel VII.

Dem Beispiele 16 entspricht das Symbol  $\begin{matrix} 3; 0 \\ 3 : 4(46 \cdot). \end{matrix}$  Der Complex ist wieder pseudohexagonal.  $+ \frac{1}{2}$

$$3; +2$$

Dem Beispiele 17 entspricht das Symbol  $6:5(60)$ . Der Complex weicht  
 $+1$

also nur sehr wenig von dem rhombischen pseudohexagonalen ab.

$$3; +3$$

Dem Beispiele 18 entspricht das Symbol  $8:5(66)$ . Dieser Complex weicht  
 $-4$

zugleich vom rhombischen ab, da  $\chi = +3$  ist und noch mehr vom pseudo-  
 hexagonalen, da  $\varphi = -4$  ist. Von dem letzten Umstande hängt es ab,  
 dass der den Complex repräsentirende Punkt (Tafel VII) schon nicht mehr  
 auf den fixirten Bogen kommt, sondern merklich von demselben entfernt ist.

Bei der Betrachtung des Diagramms des Beispiels 19 springt in die  
 Augen die Anomalität des Complexes, welche sich besonders durch die  
 Grösse des Winkels  $\varphi = -17$  kund giebt. Nun liegt ein Grund vor, die  
 angegebene Aufstellung anzuzweifeln, und zwar erweist sich, dass trotz der  
 grossen Zunahme des Aufstellungswerthes (S. 345) die angegebene Auf-  
 stellung wirklich eine unrichtige ist.

Wendet man anstatt der früher angegebenen die Transformations-  
 gleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_2 : -p_1 + p_3 : -p_1 + p_3 : -2p_1$$

an, so erhält man die Vergleichstabelle:

<i>H</i>			<i>D</i>				<i>O</i>	<i>A</i>	
0011, 0110, 0101; (001)	0110, 0101, 0011; (111)	0101, 0011, 0110; (110)	0211, 1101, 1011, 1110; (221)	1101, 1011, 1110; (010)	1011, 1110; (111)	1110; (201)	1121; (101)	0213 (221)	
1	1	1	1	2	2	2	2	1	13
1	1	1	3	1	1	1	3	7	
1	1	1	0,33	1	1	1	0,50	0,14	6,97

Bei der früheren Aufstellung war  $R = 6,11$ ,  $J = 7,32$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 82^\circ$ ,  
 $\gamma = 94^\circ$ , und folglich  $W = \frac{6,11}{7,32} \sin 90^\circ \sin 82^\circ \cos 34^\circ = 0,69$ .

Bei der jetzigen ist  $R = 6,97$ ,  $J = 8,00$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 85^\circ$ ,  $\gamma = 50^\circ$ ;  
 folglich  $W = \frac{6,97}{8,00} \sin 90^\circ \sin 85^\circ \cos 40^\circ = 0,86$ .

Der Complex gehört also dem hypohehexagonalen Typus an und wird

$$6; 5$$

durch das Symbol  $4:2(34)$  ausgedrückt.

$$+5$$

Es möge dieses Beispiel dazu dienen, die Regel aufzustellen, dass über-  
 haupt sehr starke Abweichungen von den ideellen Complexen nur sehr selten  
 vorkommen, und dass als Regel gelten kann, solche Aufstellungen in Zweifel  
 zu stellen und mit besonderer Aufmerksamkeit zu behandeln.

Gerade aus demselben Grunde ist folgende Aufstellung des Beispiels 20

in Zweifel zu stellen, wie hoch auch für dieselbe der Aufstellungswerth gestiegen ist.

Und nun erweist es sich wirklich so.

Unter Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_0 : q_1 : q_2 : q_3 = 2p_1 : p_2 + p_3 : 2p_2 : p_2 - p_3$$

fasst man die Tabelle zusammen:

H		D		O	
0101̄ (001); 1110 (100), 1011 (101), 1101̄ (111); 1211̄ (101̄)					
1	2	2	1	2	8
1	1	1	1	3	
1	1	1	0,5	0,5	4,0

Bei voriger Aufstellung sind  $R = 5,33$ ,  $J = 5,5$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 66^\circ$ ,  $\gamma = 93^\circ$ . Folglich  $W = \frac{5,33}{5,5} \sin 90^\circ \sin 66^\circ \cos 33^\circ = 0,75$ .

Bei neuer Aufstellung haben wir  $R = 4,0$ ,  $J = 6,0$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 85^\circ$ ,  $\gamma = 42^\circ$ . Folglich:  $W = \frac{4}{6} \sin 90^\circ \sin 85^\circ \cos 48^\circ = 0,64$ .

Einen solchen niedrigen Wahrscheinlichkeitswerth (dabei ist noch die Bogenfunction unberücksichtigt geblieben) verdankt der Complex einerseits der fast völligen Abwesenheit gerade der wichtigsten Flächen des Complexes, wofür ich keine besondere Ursache in den geometrischen Eigenschaften des Complexes sehe, andererseits dem stark positiven Vorzeichen in Bezug auf die Axe [0101̄].

Ich habe absichtlich verschiedene unrichtige Aufstellungen erprobt, um an diesem Beispiele die Resultate der Proben solcher Aufstellungen zu demonstrieren und zugleich auch auf die speciellen Beweggründe hinzuweisen, welche ausser dem Wahrscheinlichkeitswerthe auf die Unrichtigkeit der Aufstellung hinweisen.

Das beste Resultat und folglich die wirklich richtige Aufstellung lässt sich durch Zugrundelegung der Transformationsgleichungen:

$$q_1 : q_2 : q_3 = p_1 + p_2 : p_1 - p_2 : p_1 + p_3$$

herstellen, und dann fasst man die Tabelle zusammen:

H		D		A	Ac
001 (001), 100 (101̄); 101 (100); 102 (101); 113 (111)					
1	2	2	2	1	8
1	1	2	5	1	
1	2	1	0,40	0,09	4,49

Jetzt haben wir  $R = 4,49$ ,  $J = 5,5$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 68^\circ$ ,  $\gamma = 92^\circ$ . Folglich:  $W = \frac{4,49}{5,5} \sin 90^\circ \sin 68^\circ \cos 4^\circ = 0,78$ .

Man ersieht leicht, dass diese Aufstellung sich fast aus dem ersten Blick auf das Diagramm ermitteln lässt. Der Complex ist ein tetragonalöider, ziemlich stark positiver, weshalb die negativen Formen stärker zur Entwicklung gekommen sind. Nur das Eine bleibt nicht ganz klar, warum {113} und nicht {112} zur Entwicklung kam. Ich hoffe, dass bei genauerem Studium des Complexes diese Form sich als sehr seltene erweisen wird, wofür übrigens auch in der Beschreibung eine Andeutung zu finden ist. Dass aber die Krystalle tafelförmig nach (001) ausgebildet sind, ist natürliche Folge des starken Auftretens des positiven Vorzeichens des Complexes.

4; — 21.

Diesem Beispiele entspricht das Symbol  $2 : 1 \cdot (68)$ .

— 4

Dieser Complex zeichnet sich somit durch sehr starke Anorthosität aus und gehört ausserdem den Modalitäten zweiter Art zu. Repräsentation auf der Tafel VII durch die Fläche (101). In gewissem Sinne ist dieser Complex als pseudotetragonal zu betrachten und dabei in sehr einfacher Beziehung zu dem kubischen.

6; — 2

Dem Beispiele 21 entspricht das Symbol  $1 \cdot (52)$ ; — 2 bedeutet hier,

+ 4

dass als complexiale Symmetrieaxe die Axe [0121] auftritt, was natürlich aus dem allgemeinen Diagramm Tafel VI nicht mehr ersichtlich ist, da hier schon die deformirten Complexe zur Repräsentation gelangen.

6; — 7.

Dem Beispiele 22 entspricht das Symbol  $1(48)$ ; sehr merkwürdig ist

+ 1

solche Beziehung zweier polymorpher(?) Modificationen einer und derselben Substanz.

6; 0

Dem Beispiele 23 entspricht das Symbol  $2 : 3(37)$ . Der Complex ist also pseudohexagonal negativ.

— 1

6; 5

Dem Beisp. 24 entspricht das Symbol  $1 : 3(20)$ . Der Complex ist also

— 6

stark negativ nicht nur in Bezug auf die Hauptaxe, sondern auch in Bezug auf die Nebenaxe [010].

6; 1

Dem Beisp. 25 entspricht das Symbol  $3 : 4(40)$ . Der Complex steht also

+ 1

dem hypohexagonal-isotropen ziemlich nahe.

6; +15. 8

Dem Beispiele 26 entspricht das Symbol  $6 : 5(54)$ ; + 75 und dem Bei-

6; — 21 7. + 6

spiele 27 entspricht das Symbol  $5 : 4(55)$ ; + 20.

+ 3

Nun ersieht man direct aus diesen beiden Symbolen die grosse Annäherung der beiden Complexe. Der Hauptunterschied liegt in den Rich-

tungen der Verschiebungen. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, dass in den betreffenden Oxalaten der Hauptunterschied in der Menge des Krystallisationswassers besteht. Dieser Umstand übt zweifellos einen Einfluss auf die Hauptstructurrichtung aus; aber dieser Einfluss bezieht sich hauptsächlich auf die Verschiebungen dieser Richtung und nicht auf die Grunddimensionen der krystallinischen Structur:

Dem Beispiele 28 entspricht das Symbol  $3:4(40); -55.$   
 $6; +11 \quad 6.$   
 $+6$

Dem Beispiele 29 entspricht das Symbol  $5:8(36); +55.$   
 $6; +25 \quad 13$   
 $+9$

Wie man aus dem Symbole ersieht, ist dies der Fall der extremen Anorthosität überhaupt und zugleich sehr starken positiven Vorzeichens in Bezug auf die Nebenaxe  $[010\bar{1}]$ .

Dem Beisp. 30 entspricht das Symbol  $1:1(46);$  also ist dies der Fall  
 $6; +16$   
 $+13$

zugleich einer sehr starken Anorthosität und starken Abweichens von den normalen Krystallen des hypoexagonalen Typus, dank dem starken positiven Vorzeichen in Bezug auf die Nebenaxe.

Dem Beispiele 31 entspricht das Symbol  $2:1(72.);$  der Complex ist also  
 $4; 6.$   
 $-6.$   
 sehr stark positiv.

Dem Beisp. 32 entspricht das Symbol  $5:4(60);$  im Gegensatz zu dem  
 $4; 3$   
 $0$

vorigen ist der Complex nur sehr schwach positiv und dabei pseudotetragonal. Aber beide gehören einer und derselben Modalität zu.

Dem Beispiele 33 entspricht das Symbol  $5:4(60);$  dieser tetragonaloid  
 $4; -15$   
 $2$

Complex ist seiner Modalität nach von den vorigen ganz verschieden; — 15 weist darauf hin, dass bei grosser Anorthosität dieser Complex zu denjenigen gehört, für welche die complexiale Symmetrieaxe  $[100]$  ist, während bei den vorigen dies für die Axe  $[001]$  der Fall war; 2 zeigt, dass der Complex den pseudotetragonalen ziemlich nahe steht.

Dem Beispiele 34 entspricht das Symbol  $3:2(60);$  trotz der merklichen  
 $6; -3.$   
 $0$   
 Anorthosität steht der Complex den hexagonalen sehr nahe.

Dem Beispiele 35 entspricht das Symbol  $2:1(66.).$  Der Complex weicht  
 $6; +4.$   
 $-2.$   
 von den pseudoexagonalen nicht viel ab.

Dem Beispiele 36 entspricht das Symbol  $4:2(29)$ ; die complexiale Symmetrieaxe ist also die Axe  $[004]$ ; trotz der einfachen Beziehung zum pseudokubischen Complex giebt sich sehr starke Abweichung von dem pseudotetragonalen Complex kund.

Dem Beispiele 37 entspricht das Symbol  $2:3(46)$ ; in diesem Falle liegt wieder die Modalität erster Art eines tetragonaloiden Complexes vor, und dabei ist die complexiale Symmetrieaxe die Axe  $[400]$ .

Dem Beispiele 38 entspricht das Symbol  $7:4(68)$ . Trotz der ziemlich bedeutenden Anorthosität steht der Complex dem pseudotetragonalen ziemlich nahe.

Dem Beisp. 39 entspricht das Symbol  $3:5(36)$ ; der Complex zeichnet sich durch ansehnliche Anorthosität aus und steht zugleich den pseudohexagonalen ziemlich nahe.

Dem Beisp. 40 entspricht das Symbol  $7:4(67)$ ; die Abweichungen von dem pseudotetragonalen Complex sind nicht gross.

Dem Beispiele 41 entspricht das Symbol  $5:3(63)$ ; der Complex ist also stark negativ in Bezug auf die Nebenaxe  $[010\bar{1}]$  und noch stärker positiv in Bezug auf die Hauptaxe.

Die Anorthosität zweiter Art ist besonders gross, diejenige erster Art ist aber gleich Null. Der Complex wäre fast als pseudohexagonaler zu betrachten, wenn nicht zu grosse Anorthosität statthätte.

Dem Beispiele 43 entspricht das Symbol  $4:4(47)$ ; ? Der Complex ist also ein trikliner pseudohexagonaler.

Dem Beispiele 44 entspricht das Symbol  $-4:3(27)$ ; 3. Der Winkel  $-9$  hat die Bedeutung, dass der Pol  $(111)$  mehr dem Pole  $(11\bar{2})$  als dem Pole  $(\bar{1}\bar{1}2)$  angenähert ist.

Aus der Repräsentation auf der Tafel VII ist besonders anschaulich die Abweichung von dem hexagonalen Complex ersichtlich und zugleich das stark negative Vorzeichen des Complexes.

Dem Beisp. 45 entspricht das Symbol  $2 : 3(36\cdot)$ ; der Complex ist negativ in Bezug auf die Axe  $[010\bar{1}]$  und noch stärker in Bezug auf die Hauptaxe.

Dem Beispiele 46 entspricht das Symbol  $4 : 2(38\cdot)$ ;  $+70$ ; auch hier ist der Winkel  $\chi$  durch eine negative Zahl ausgedrückt, was von der Lage des Poles (111) bedingt wird.

Dem Beispiele 47 entspricht das Symbol  $4 : 3(24\cdot)$ ;  $+40$ .

Dem Beispiele 48 entspricht das Symbol  $5 : 3(67)$ . Der deformirte Complex ist dem Complex 48, theilweise auch dem Complex 64 so angenähert, dass es auf graphischem Wege etwas schwierig ist, dieselben gesondert zu stellen.

Dem Beispiele 49 entspricht das Symbol  $4 : 2(30)$ ;  $+75$ .

Für das Beispiel 50 als ein solches, wo die endgültige Entscheidung der Frage über die richtige Aufstellung nicht gelungen ist, wäre die Ermittlung des Symbols unzweckmässig. Voraussichtlich wäre  $4 : 5(49)$ ;  $\pm 90$  aufzustellen.

Dem Beispiele 51 entspricht das Symbol  $3 : 5(40\cdot)$ ; dieser Complex ist also nicht nur für einen pseudorhombischen, sondern sogar für einen pseudotetragonalen zu halten.

Dem Beispiele 52 entspricht das Symbol  $3 : 7(33\cdot)$ ;  $+35$ .

Dem Beispiele 53 entspricht das Symbol  $5 : 3(64\cdot)$ ; 3.

Dem Beispiele 54 entspricht das Symbol  $5 : 6(44\cdot)$ ; 0.

Dem Beispiele 55 entspricht das Symbol  $2 : 4(73)$ ;  $+30$ .

Dem Beispiele 56 entspricht das Symbol  $4 : 5(40\cdot)$ ; ca. 0.

Dem Beispiele 57 entspricht das Symbol  $6 : 5(52\cdot)$ ;  $-50$ .



Dem Beispiele 58 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 6; +3. \quad 4 \\ 3 : 4(44.); +45. \\ +3 \end{array}$$

Dem Beispiele 59 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 6; -8 \quad 5. \\ 4 : 3(54.); \text{ca. } +40. \\ +9 \end{array}$$

Dem Beispiele 60 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 6; +4 \quad 3. \\ 3 : 8(23.); 0. \text{ Dasselbe stellt} \\ -7 \end{array}$$

einen extrem negativen Complex dar; allein der Complex 24 ist noch stärker negativ.

Dem Beispiele 61 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 3; +13. \\ 4 : 4(59.). \\ -4 \end{array}$$

Dem Beispiele 62 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 3; +3. \\ 3 : 2(64). \text{ Die Symbole von} \\ -4 \end{array}$$

62, 48 und 64 erscheinen einander sehr nahe; der Hauptunterschied liegt in höherer Anorthosität des Complexes 64 und seiner triklinen Syngonie. Wären die betreffenden Substanzen chemisch analog gewesen, so würden wir dieselben als isomorphe bezeichnet haben; da aber dies nicht der Fall ist — gerade im Gegentheil der Unterschied in chemischer Hinsicht ist so gross, wie man es sich nur vorstellen kann —, so wäre es unzweckmässig von dem Isomorphismus zu sprechen. Wollen wir solche Beziehung als die des Homomorphismus<sup>1)</sup> bezeichnen, so können wir sagen, dass diese Fälle Beispiele homomorpher Substanzen sind. Doch entsprechen dieselben verschiedenen Modalitäten. Uebrigens sind solche Verhältnisse, wie die der Beispiele 44 und 86, viel instructiver.

Dem Beispiele 63 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 3; -\frac{1}{2} \quad 6 \\ 4 : 3(23.); \text{ca. } -70. \\ +2 \end{array}$$

Dem Beispiele 64 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 3; -12. \quad 9 \\ 5 : 2(68.); +85. \\ -2 \end{array}$$

Dem Beispiele 65 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 4; -2 \quad 4 \\ 4 : 5(48); -1. \\ 3 \end{array}$$

Dem Beispiele 66 entspricht das Symbol 
$$\begin{array}{r} 3; -7 \\ 4 : 3(64.). \\ -4 \end{array}$$

1) Das Naumann'sche Wort »Homöomorphismus«, welches mit dem »Isomorphismus« gleichbedeutend ist, scheint vollständig verlassen zu sein. In dem hier zur Anwendung gebrachten Sinne bedeutet Homomorphismus gerade das Gegentheil davon, was von Hrn. Muthmann durch »Symmorphismus« bezeichnet wurde (diese Zeitschr. 19, 365). Uebrigens war das Wort »symmorphe Systeme« von mir in ganz anderem Sinne viel früher zur Anwendung gebracht.

Dem Beispiele 67 entspricht das Symbol  $\overset{4; 7}{2 : 4(74)}$ .  
 $\text{---}4$

Dem Beispiele 68 entspricht das Symbol  $\overset{4; 0}{7 : 4(68)}$ . Nun sieht man, dass  
 $\text{---}0$

dieser Complex dem Complex 38 so nahe steht, dass in der Repräsentation auf der Tafel VII die beiden durch einen und denselben Punkt ausgedrückt werden. Der Unterschied liegt aber in der Anorthosität des Complexes 38.

Dem Beispiele der Halogenderivate des Kamphers (S. 442), welches wir durch 79 bezeichnen wollen, entspricht das Symbol  $\overset{6}{4 : 4(46)}$ .  
 $\text{---}5$

Dem Tolan (und den ähnlichen Verbindungen S. 443) entspricht das Symbol  $\overset{6; 2}{2 : 5(26)}$ . Auf dem Diagramm Taf. VI ist der resp. Punkt durch 80  
 $\text{+}6$   
 angemerkt. Man sieht, dass der Punkt praktisch mit dem Punkte 60 zusammenfällt.

Dem Complex von Methylanilincadmiumbromid (S. 444) entspricht das Symbol  $\overset{6}{5 : 2(70)}$ . Der Punkt ist durch Nr. 84 bezeichnet.  
 $\text{+}12$

Den Complexen von Aethyl- und Methylammoniumkupferchlorid (S. 445) entspricht das Symbol  $\overset{4}{8 : 3(76)}$ ; die Complex 8 sind pseudotetragonal und  
 $\text{---}0$   
 werden mit Nr. 82 belegt.

Dem Complex von Cinchoninjodhydrat (S. 446) entspricht das Symbol  $\overset{4}{3 : 7(34)}$ . Der Punkt ist auf der Tafel VII durch Nr. 83 bezeichnet.  
 $\text{+}6$

Dem Complex von salzsaurem Ecgonidindibromid (S. 429) entspricht das Symbol  $\overset{6; 0}{6 : 7(44)}$ . Die Repräsentation dieses Complexes stimmt fast genau  
 $\text{---}2$   
 mit der des Complexes 7 überein (anstatt Nr. 84 steht irrthümlich Nr. 70).

Dem Complex des bromwasserstoffsuren Ecgonidindibromid (S. 428) entspricht das Symbol  $\overset{6; 0}{5 : 3(62)}$ . Obgleich monoklin, ist dieser Complex fast  
 $\text{---}0$   
 genau als pseudohexagonal zu betrachten. Diese Complex 8 sind auf der Tafel VI durch 84 und 85 bezeichnet.

Dem Complex von  $NH_4JO_3$  (S. 429), welchen wir mit Nr. 86 belegen,  
 $\downarrow$   
 entspricht das Symbol 4(55).  
 $-0$

Hier habe ich nöthig gefunden, der Ziffer 0 das Vorzeichen — beizufügen, weil dadurch die besondere Modalität (zweiter Art) angemerkt wird. In Wirklichkeit bezeichnet 0 nur eine sehr kleine Grösse, welche natürlich positiv oder negativ sein kann. Dieses Symbol drückt also aus, dass, obgleich der Complex fast genau pseudotetragonal und sogar pseudokubisch ist, doch derselbe im Grunde genommen rhombisch ist und die complexialen Symmetrieebenen nicht den Flächen (010) und (100), sondern (110) und (110) parallel sind.

Dem Complex von  $AmLiSO_4$  (S. 433) entspricht das Symbol  $5:3(62)$ .  
 $\downarrow$

Dieser rhombische Complex, welcher durch Nr. 87 bezeichnet wird, ist ein echt pseudohexagonaler.

Dem Complex von  $Am_2Cr_2O_7.HgCl_2$  (S. 434) entspricht das Symbol  
 $\downarrow$   
 $4:3(61)$ . Der Punkt auf der Tafel VII ist unter Nr. 88 angeführt.

Dem Complex von  $K_2Cr_2O_7.HgCy_2$ , 2 aq entspricht das Symbol  $4:3(61)$   
 $\downarrow$   
 und der entsprechende Punkt auf der Taf. VII ist durch Nr. 89 angeführt.

Dem Complex von  $Pt(NO_2)_4Br_2K_2$  (S. 435) entspricht das Symbol  $3:2(65)$ ;  
 $\downarrow$   
 derselbe ist durch den Punkt 90 repräsentirt. Nur wenig abweichend von demselben ist der Complex von  $Pt(NO_2)_4Cl_2K_2$ .

Dem Complex von  $Pt(NO_2)_3Br_3K_2$  entspricht das Symbol  $3:2(64)$ ; derselbe ist durch den Punkt 94 repräsentirt. Mit demselben ist auch  $Pt(NO_2)_2J_4K_2$  fast identisch (S. 435).

Dem Beispiele 69 entspricht das Symbol  $2:3(38)$  und dem Beispiele 70 das Symbol  $7:8(45)$ ; + 60. Daraus sind die Verwandtschaftsbeziehungen der beiden leicht einzusehen.

Dem Beispiele 71 entspricht das Symbol  $7:3(69)$ ; + 30.  
 $\downarrow$

Dem Beispiele 72 entspricht das Symbol  $3:4(77)$ .  
 $\downarrow$

Dem Beispiele 73 entspricht das Symbol  $2:1(71)$ .  
 $\downarrow$

Dem Beispiele 74 entspricht das Symbol  $\begin{array}{c} 3; +2 \\ 4 : 1(81 \cdot) \\ -1 \end{array}$ .

Dem Beispiele 75 entspricht das Symbol  $\begin{array}{c} 3; 0 \\ 5 : 2 \cdot (72 \cdot) \\ 0 \end{array}$ .

Dem Beispiele 76 entspricht das Symbol  $\begin{array}{c} 6 \\ 8 : 1(83 \cdot) \\ -1 \end{array}$ .

Dem Beispiele 77 entspricht das Symbol  $\begin{array}{c} 6; -5 \\ 1 : 1 \cdot (46) \\ -9 \end{array}$ .

Endlich dem Beispiele 78 entspricht das Symbol  $\begin{array}{c} 6 \\ 2 : 1 \cdot (65) \\ +9 \end{array}$ .

Nun wollen wir zeigen, wie der vorgestellte Zweck erreicht ist, d. h. dass uns die Annäherung irgend welcher zwei Complexe nicht entgehen kann.

Wir sammeln sämtliche Symbole, theilen dieselben in drei Gruppen — tetragonalöide, hexagonalöide vom kubischen Typus und diejenigen des hypoexagonalen Typus — und ordnen dieselben in eine natürliche Reihe der Grundverhältnisse, z. B. mit den negativen beginnend. Führen wir dies für die erste Gruppe aus, so erhalten wir die Reihe, welche direct aus der Tafel VII ersichtlich ist. Hier sieht man in höchst scharfer Weise die Scheidung der rhombischen und monoklinen Krystalle der Modalitäten zweiter Art von denen der ersten.

Führen wir dasselbe mit den Krystallen der zweiten Hauptgruppe, d. h. der hexagonalöiden des kubischen Typus, aus, so erhalten wir die natürliche Reihe, welche, aus derselben Tafel ersichtlich, mit Nr. 47 und 63 beginnt und mit Nr. 74 abschliesst.

Endlich für die Krystalle des hypoexagonalen Typus erhalten wir die Reihe, welche aus der Taf. VI direct ersichtlich ist.

Tafel VI überblickend sehen wir, dass die Abweichungen von den pseudoexagonalen Krystallen in beiden Richtungen — den positiven und negativen in Bezug auf  $[010\bar{1}]$  — statt haben, aber die positiven sind viel reichlicher vertreten. Dem hier zu Grunde liegenden Gesetze entsprechend sind hauptsächlich die schwächeren Abweichungen vertreten, und solche Fälle wie Nr. 2, 30 und 84 bilden fast Ausnahmefälle. Ausserdem ist leicht einzusehen, dass besonders oft Complexe vorkommen, welche dem hexagonalisotropen nahe stehen; von diesem Theile des Diagramms nimmt in beiden Richtungen — positiver und negativer — die Anhäufung der Punkte ab; die negativen scheinen mehr vertreten als die positiven. Das extreme Verhältniss zwischen den positiven und negativen reicht fast bis  $8 : 1 = 32$  Mal.

Ich erspare mir die Mühe, die Stärke der Vertretung der verschiedenen Modalitäten näher zu studiren. Jedenfalls sind dieselben so verschie-

den, dass die oben angegebene aprioristische Ableitung derselben in diesem Material ihre Bestätigung in erwünschter Weise findet; wenn vielleicht einige Modalitäten noch nicht aufgefunden worden sind, so kann dies noch von der ungenügenden Anzahl der herbeigezogenen Beispiele abhängen.

In dieser einleitenden Arbeit habe ich nur die leitenden Principien entwickelt und das Programm der ausführlichen Arbeit, welche dieser folgen wird, dargelegt. Die Ausführung der letzteren scheint mir ganz unumgänglich, da allein auf solcher Grundlage die Auffindung und Bestätigung der Gesetze über die gegenseitigen Beziehungen zwischen chemischem Bestande und Krystallform statthaben kann.

Aus demselben Grunde sehe ich von den Gesetzen und Gesetzmässigkeiten, welche mit dem hier gesammelten Material nur ungenügende Bestätigung finden können, ab, um dies nach dem Abschlusse des vollständigen Werkes thun zu können.

Allein das hier zu Grunde liegende Gesetz scheint schon durch dieses Material genügend bestätigt.

### Anhang.

#### 1. Werth der Aufstellung.

In den vorhergehenden Arbeiten habe ich nicht berücksichtigt, dass im Gesamtwerthe der Aufstellung verschiedenen Formen keineswegs gleicher Werth zukommt, sondern um so geringerer, je grösser der Parameter ist.

Dies ist schon a priori verständlich. Einerseits kann man annehmen, dass in jedem einzelnen Krystalle bei gleichen übrigen Umständen die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Form um so geringer ist, je geringer die reticuläre Dichtigkeit ist, also umgekehrt proportional ist dem Factor  $\sqrt{x}$ ; andererseits ist das Erscheinen von Krystallen, an welchen eine Form mit grossem Parameter auftritt, wenigstens um  $\sqrt{x}$  geringer, so dass der Aufstellungswerth der betreffenden Form höchstens  $\frac{1}{x}$  geschätzt werden kann.

Mit sehr grober Annäherung lässt sich dieses Verhältniss auf statistischem Wege bestätigen. Natürlich sind zu diesem Zwecke allein die kubischen Krystalle geeignet, und nun erlaube ich mir nochmals die Tabelle, welche in dieser Zeitschrift 35, 42 gegeben, und 37, 34 in anderer Form reproducirt wurde, zur Lösung dieser Frage herbeizuziehen.

Zon. Symb.:	H;	D;	O;	A;	C;	B;	Aa;	A $\gamma$ ;	A $\alpha$ ;	A $\delta$ ;	A $\alpha^2$ ;	A $\alpha\gamma$ ;	Ab;
Z	3	6	4	12	12	12	12	12	24	12	12	12	12
F	4	2	3	5	6	9	10	11	13	14	17	17	18
A	66	65	64	33	44	25	27	20	6	17	13	10	11
W	22	22	46	13	20	18	22	18	6	10	18	14	15

Zon. Symb.:	$CA$	$A\beta$	$A\alpha\alpha$	$CB$	$Aa^3$	$Aa^2\gamma$	$C^2$	$A\alpha\alpha$	$A\gamma A$	$Aab$
$Z$	24	12	12	24	12	12	24	12	24	12
$F$	24	22	25	26	26	27	29	29	30	33
$A$	7	12	6	6	4	7	7	2	2	4
$W$	6	22	12	6	8	15	8	5	2	11

Zon. Symb.:  $Aa\gamma$ ;  $Aac$ ;  $A\alpha^2$ ;  $BA$

$Z$	24	12	12	24
$F$	33	34	34	35
$A$	10	5	7	6
$W$	14	14	20	8

In der ersten Zeile steht das zonale Symbol, in der zweiten die Parametergrösse, in der dritten die Flächenanzahl der Form, in der vierten die Zahl des wirklichen Auftretens, endlich ist  $W = \frac{AF}{Z}$ .

Nun ersieht man leicht, dass von allen Zeilen gerade diejenige mit  $W$  die zur invarianten nächst stehende Zahlenreihe darstellt und dabei der invariante Charakter dieser Zahlen um so schwächer zum Ausdruck kommt, je weniger Beobachtungsfälle dazu gehören, was bei dem statistischen Wege auf eine Gesetzmässigkeit hindeutet. Allein die Zahl für  $O$  bildet eine Ausnahme, indem die betreffende Zahl fast zwei Mal grösser ist als die mittleren nächsten Zahlen. Ohne auf die Ursache dieser Anomalie einzugehen, halte ich es für möglich, auf Grund dieser Tabelle als Aufstellungswerth die zum Parameter inverse Grösse anzunehmen, was in dieser Arbeit wirklich geschehen ist.

## 2. Die ausserhalb der Modalitäten zu unterscheidenden Unterabtheilungen der Krystalle.

Diese Unterabtheilungen, welche in der Anmerkung S. 456. erwähnt wurden, beziehen sich nur auf einige wenige Symmetriearten, und zwar auf folgende:

### 1) Die hexagonal-pyramidale Symmetrieart, hypohexagonaler Typus.

Der Pol von (0121) deckt sich entweder mit dem Pol von einer verticalen Symmetrieebene, oder liegt in einer solchen. Anstatt der zwei im Texte erwähnten Modalitäten sind also vier Unterabtheilungen zu unterscheiden.

### 2) Die trigonal-trapezoëdrische Symmetrieart, hypohexagonaler Typus.

Der Pol von (0121) deckt sich entweder mit dem Pol von einer der horizontalen Symmetrieebenen, oder liegt in der Mitte zwischen zwei solchen. Wieder anstatt zwei Modalitäten vier verschiedene Unterabtheilungen.

### 3) Die trigonal-skalenoëdrische Symmetrieart, hypohexagonaler Typus.

Der Pol von (0124) deckt sich entweder mit dem Pole einer horizontalen Symmetrieaxe (zugleich mit dem Pole einer verticalen Symmetrieebene) oder liegt in einer Symmetrieebene. Wieder anstatt zwei Modalitäten vier verschiedene Unterabtheilungen.

4) Die tetragonal-skalenoëdrische Symmetrieart, kubischer Typus.

Der Pol von (400) deckt sich entweder mit dem Pole einer horizontalen Symmetrieaxe, oder liegt in einer verticalen Symmetrieebene. Wieder anstatt zwei Modalitäten vier verschiedene Unterabtheilungen.

5) Das Analoge gilt für die ditrigonal-bipyramidale Symmetrieart, hypo-hexagonaler Typus.

6) Die rhombopyramidale Symmetrieart, kubischer Typus.

Mit dem Pole von einer zweizähligen Symmetrieaxe deckt sich entweder a) (100), oder b) (010), oder endlich c) (001). Dies gilt für die positiven, ebenso wie für die negativen, für die Modalitäten erster, wie für diejenigen zweiter Art. Also anstatt vier Modalitäten erhalten wir zwölf verschiedene Unterabtheilungen.

7) Die rhombopyramidale Symmetrieart, hypo-hexagonaler Typus.

Mit dem Pole von einer zweizähligen Symmetrieaxe deckt sich entweder a) (400), oder b) (040), oder endlich c) (0424). Dies gilt für die positiven, wie für die negativen, für die Modalitäten erster, wie für diejenigen zweiter Art. Also anstatt vier Modalitäten erhalten wir zwölf verschiedene Unterabtheilungen.

In Summa erhalten wir anstatt 18 Modalitäten 44 verschiedene Unterabtheilungen, also 26 mehr.

Insgesamt kann man also  $304 + 26 = 327$  Unterabtheilungen der Krystalle erfahrungsmässig unterscheiden.

### 3. Besondere Eigenschaften der Complexe der Barytgruppe.

Aus allem in dieser Arbeit und dem noch um viele Male mehr umfassenden, vom Verf. gesammelten Material folgt, dass, mit Ausnahme von kubischen und pseudokubischen Krystallen, sämmtliche andere entweder hexagonalöide oder tetragonalöide sind (incl. trigonalöide), und in allen Fällen wird eine besondere »Hauptaxe« und eine besondere »Hauptfläche« unterschieden. Da aber die Abweichungen von den ideellen Typen ausnahmsweise ziemlich bedeutend sein können, so ist auch ein solcher Complex denkbar, für welchen Jenes nicht der Fall zu sein scheint, d. h. bei welchem die Unterscheidungsmerkmale zwischen der erwähnten »Hauptaxe« und »Hauptfläche« von einigen anderen so gering sind, dass die Auswahl derselben nur schwache Begründung findet und fast willkürlich erscheint.

Man kann sich sogar einen solchen ideellen Complex denken, in welchem dieser Unterschied sogar mit mathematischer Genauigkeit verschwindet.

Ein solcher würde für Krystalle der rhombischen Syngonie durch das Axenverhältniss

$$\sqrt[3]{\frac{1}{2}} : 1 : \sqrt[3]{2} = 0,7934 : 1 : 1,2599$$

streng mathematisch repräsentirt.

In diesem ideellen Complexe würden unter den wichtigsten Complexflächen drei Flächen, etwa (111), (112) und (122) erscheinen, welche sich in der Projection auf der Sphäre durch genau gleiche Winkel mit den krystallographischen Axen auszeichnen und welchen mit mathematischer Genauigkeit gleiche Rolle im Complexe zukommt; deren Pole sind die Ecken eines regulären sphärischen Dreiecks, und der Mittelpunkt dieses Dreiecks fällt mit dem Pole (111) der Krystalle der kubischen Syngonie zusammen. Die erwähnten drei Winkel sind:  $45^{\circ} 22\frac{1}{2}'$ ,  $56^{\circ} 7'$  und  $63^{\circ} 44'$ .

Wäre ein solcher Complex zum Vorschein gekommen, so würde man mit absoluter Sicherheit sagen können, dass der Complex weder ein tetragonalöider (resp. trigonalöider), noch weniger ein hexagonalöider ist. Infolge einer nicht zu grossen Abweichung von echt tetragonalöiden Krystallen ist aber die Existenz solcher Complexe gut denkbar ( $38\frac{1}{2}^{\circ}$  anstatt  $45^{\circ}$ ).

Und nun erscheint etwas Aehnliches wirklich in dem Beispiele der Krystalle der Barytgruppe, was man aus folgender Zusammenstellung der Axeneinheiten ersieht:

ideeller Complex	0,7934 : 1 : 1,2599
der des Anglesits	0,7852 : 1 : 1,2894
- - Cölestins	0,7811 : 1 : 1,2830
- - Baryts	0,8152 : 1 : 1,3136

Einen solchen Complex erwähnt aus rein theoretischen Gründen, ohne auf die reellen Beispiele hinzuweisen, Herr Hecht (N. Jahrb. für Min. etc. 1895, 2, 248 f.) Er glaubt darin den von A. Gadolin 'gedachten Complex mit »irrationaler« dreizähliger Symmetrieaxe repräsentirt zu sehen. Mir scheint, dass darin von einer dreizähligen Symmetrieaxe keine Rede sein kann, aber man hätte sagen können, als ob hier eine solche Axe vorhanden gewesen wäre. Dies ist allein das Resultat der Gleichwerthigkeit aller drei krystallographischen Hauptrichtungen.

Aus den zu der »kritischen Uebersicht der Krystallformen des Mineralreiches« zugehörenden Tafeln ersieht man, dass eine solche Abweichung in der Reihe der tetragonalöiden Krystalle ganz ausnahmsweise erscheint.

Uebrigens ist der angeführte ideelle Complex nicht der einzige, für welchen die Hauptaxe verschwindet. Es sind unzählige solche Complexe denkbar.

Denken wir uns z. B. einen rhombischen Krystall, in welchem die Winkel (110) : (100), (011) : (010), (201) : (001) unter einander gleich, aber



zugleich nicht genau gleich  $45^\circ$  sind, so haben wir schon einen solchen Complex als ein Glied einer unendlichen Reihe vertreten.

Es ist leicht den Beweis zu liefern, dass dieser Fall stets auftritt, wenn das Syngonieellipsoid neutral, weder positiv noch negativ, analog demjenigen optischen Ellipsoid, für welches der Axenwinkel gleich  $90^\circ$  ist. Mir scheint aber, dieser Frage kommt lediglich speculatives Interesse zu und nicht tatsächliches. Deswegen begnüge ich mich mit diesen Bemerkungen.

Meiner Erfahrung nach sind in der Natur nur diejenigen Glieder dieser Reihe annähernd vertreten, welche überhaupt von pseudokubischen nicht zu weit abweichen.

#### 4. Die Annäherung der triklinen Krystalle an monokline als allgemeine Thatsache.

Natürlich kann ich diese Thatsache nur an dem von mir bis jetzt endgültig abgeschlossenen Material demonstrieren.

Dasselbe umfasst ungefähr 4500 Krystalle, und daraus gehören nur 442 der triklinen Syngonie an.

Die Charakteristik der triklinen Anorthosität, also der Winkel  $\beta$  (S. 470), ist in folgenden Grenzen enthalten:

$\beta =$	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16
Anz. d. Fälle:	19	9	11	7	7	11	6	15	10	6	4	5	1	1		

in Summa 442

Die Gesetzmässigkeit kann nur so ausgedrückt werden, dass die kleinen Anorthositätsgrössen, etwa bis  $40^\circ$ , ziemlich gleichmässig vertreten sind, und nur den Grenzen  $0-1^\circ$  kommt besonders reiche Vertretung zu. Im Gegentheil, für höhere Anorthositätsgrössen finden wir klar das Fallen derselben mit jedem Grade.

Um jeder Zweideutigkeit in dem Sinne des Vorzeichens von  $\psi$  vorzubeugen, erlaube ich mir, noch folgende Bemerkungen beizufügen.

In den tetragonaloiden Krystallen werden als Flächen (100), (010), (001) stets solche angenommen, welche sämtlich unter einander entweder einen geringeren oder grösseren als einen rechten Winkel bilden.

Ist die besondere Axe (der geringsten Anorthosität) die Axe [001], so wird der Winkel  $\psi$  von (100) ab abgelesen, dabei in der Richtung nach (010) positiv gehalten (die Ablesung geschieht, dem Obigen nach, in der Zone 100 : 010). Dasselbe hat in dem Falle der besonderen Axe [010] statt (positiv in der Richtung zu 001).

Ist die besondere Axe die Axe [100], so geschieht die Ablesung von (010) ab.

Ist die besondere Axe die Axe  $[110]$ , so geschieht die Ablesung von  $(1\bar{1}0)$ , und ist solche Axe die Axe  $[1\bar{1}0]$ , so liest man den Winkel von  $(110)$  ab.

In den hexagonaloiden Krystallen wird stets diejenige Fläche als  $(1000)$  (und nicht  $(\bar{1}000)$ ) angenommen, welche mit der Abzählungsfläche einen den rechten nicht übertreffenden Winkel bildet. Ist die besondere Axe die Axe  $[1000]$ , so nehme ich als Abzählungsfläche die Fläche  $(01\bar{2}1)$ ; dasselbe im Falle der besonderen Axe  $[010\bar{1}]$ . Ist aber  $[01\bar{2}1]$  die besondere Axe, so wird als Abzählungsfläche die Fläche  $(010\bar{1})$  angenommen:

In den trigonaloïden Krystallen hat die Fläche  $(111)$ , ebenso wie die Fläche  $(110)$  absolute Bedeutung. Als Fläche  $(1\bar{1}0)$  (und nicht  $(\bar{1}10)$ ) wird diejenige angenommen, welche mit  $(110)$  einen den rechten nicht übertreffenden Winkel bildet. Und nun wird die Axe  $[1\bar{1}0]$  stets für die besondere gehalten, da sonst wir durch die bekannte Deformation zu einem Complexe gelangen, welcher, als Krystall gedeutet, keineswegs monoklin gewesen wäre. Als Abzählungsfläche dient  $(\bar{1}\bar{1}2)$  oder  $(11\bar{2})$ , je nachdem, welche der beiden mit  $(111)$  einen den rechten nicht übertreffenden Winkel bildet. Natürlich wird die Richtung nach  $(111)$  als positiv genommen.

## XVIII. Ein neuer Transporteur zur Bestimmung der Indices der Krystallflächen.

Von

Austin F. Rogers in New York.

(Hierzu Taf. VIII und eine Textfigur.)

---

### Graphische Methoden in der Krystallographie.

Graphische Methoden dienen einem doppelten Zwecke:

1. Sie liefern eine Controlle für die Rechnung;
2. sie stellen ein Bild der mathematischen Operationen dar, die bei der Berechnung angewendet wurden.

Trotz einiger Vorzüge, welche die gnomonische Projection und die Goldschmidt'schen Symbole haben, sind die stereographischen Projectionen und die Miller'schen Indices für den allgemeinen Gebrauch vorzuziehen, selbst wenn die Coordinatenwinkel angewandt werden, welche am zweikreisigen Goniometer abgelesen sind, wie von Moses und Rogers<sup>1)</sup> gezeigt wurde.

Wie graphische Methoden auf die stereographische Projection angewandt werden können, wurde von Penfield<sup>2)</sup> und von Moses und Rogers<sup>3)</sup> beschrieben. Diese Methoden erfordern verschiedene geometrische Constructionen; in manchen Fällen aber kann man diese Constructionen durch den Gebrauch von Transporteuren umgehen.

Die stereographischen Transporteure, welche Penfield vor Kurzem entwarf und beschrieb<sup>4)</sup>, können zur graphischen Lösung bestimmter krystallographischer Probleme dienen; das Hauptproblem der Krystallographie, nämlich: »die Bestimmung der Indices und der Axenelemente aus den gemessenen Winkeln« aber ist dort nicht mit inbegriffen.

1) Diese Zeitschr. 1903, 88, 209.

2) Diese Zeitschr. 88, 177 f.

3) l. c.

4) Diese Zeitschr. 1904, 85, 1 f.

### Ein neuer Transporteur.

Tafel VIII zeigt den Transporteur, der zur Bestimmung der Flächenindices in den radialen Zonen der orthometrischen Systeme (incl. des hexagonalen) direct aus der stereographischen Projection dient. Die Grösse des Transporteurs ist so gewählt, dass er ohne weiteres zu dem getheilten Kreis (7 cm Radius) auf den von Penfield gezeichneten Blättern passt.

Der Transporteur wurde folgendermassen construirt: Zwei parallele Gerade, 7 cm von einander entfernt, tragen eine Theilung so, dass 7 cm immer in zehn gleiche Theile getheilt sind. Auf der horizontalen Geraden, welche die Parallelen bei 1 verbindet, werden die Punkte eingetragen, welche jenen stereographischen Graden entsprechen<sup>1)</sup>, deren Tangenten gleich sind den Zahlen 1 bis 10, und Zehnteln davon, von 0,1 bis 1,0. Auf einigen anderen horizontalen Geraden werden ähnliche Punkte abgetragen. Auf der horizontalen Geraden, welche die Parallelen bei 2 verbindet, ist die Strecke<sup>2)</sup> auf den obigen Parallelen als 0,5 abgetragen. Auf der horizontalen Geraden, welche die Parallelen bei 3 verbindet, ist die Strecke, welche auf der horizontalen Geraden bei 1 mit 3 bezeichnet wurde, als 1 abgetragen, und so fort. Die entsprechenden Punkte auf den verschiedenen horizontalen Parallelen wurden mit einander verbunden, wodurch man das auf Taf. VIII gezeichnete System von Curven erhielt. Die Curve 1 ist stärker ausgezogen.

### Die Bestimmung der Indices.

Will man die Indices der Flächen einer radialen Zone bestimmen, so lege man den Transporteur so, dass die verticalen Geraden zur Zonenaxe senkrecht stehen, und bewege ihn dann so lange, bis der Pol der Einheitsfläche auf der Curve 1 des Transporteurs zu liegen kommt; man gebe wohl Acht, dass die Strecken, welche die Zonengeraden auf den verticalen Geraden des Transporteurs abschneiden, immer gleich sind.

Die Indices der Flächen der Zone werden direct abgelesen. Wenn die Zone  $[001 : 0kl : 010]$  ist, so wird das Verhältniss  $k : l$  gegeben. Wenn z. B. die Curve 2 des Transporteurs auf einen Pol einer Fläche fällt, so sind die Indices dieser Fläche  $021$ . Wenn die Zone ist  $[001 : h0l : 100]$ , so ist das Verhältniss  $h : l$  gegeben. Für die Zone der Einheitspyramiden  $[001 : hhl : 100]$  ist das erhaltene Verhältniss  $h : l$ . Legt man den Transporteur so, dass die Curve 1 auf den Pol der Fläche  $(hkl)$  fällt, wobei  $k : l = 1$  ist, so sind die Verhältnisse  $k : l$  der anderen Flächen der Zone gegeben. Wird der Transporteur so gelegt, dass die Curve 1 auf einen

<sup>1)</sup> Nach der stereographischen Skala I von Penfield.

<sup>2)</sup> Stereographisch projectirter Winkel von  $45^\circ$ . (Der Uebers. K. Stückl.)

Pol der Fläche  $(hkl)$  fällt, wobei  $h:l = 1$  ist, so bekommt man die Verhältnisse  $h:l$  der anderen Flächen.

Bei den Krystallen des monoklinen Systems kann man nur das Verhältniss  $k:l$  mit dem Transporteur bestimmen. Der Transporteur wird auf den Radius gelegt, der vom Mittelpunkte der stereographischen Projection nach der Projection von  $(010)$  führt. Die Schnittpunkte der Zonengeraden durch die  $(0kl)$ - und  $(hkl)$ -Pole mit obigem Radius geben das Verhältniss  $k:l$ .

#### Bestimmung der Axenverhältnisse.

In der radialen Zone  $[001:010]$  oder  $[0001:11\bar{2}0]$  oder längs des Radius von dem Mittelpunkte nach  $(010)$  bei dem monoklinen System wird der Werth der  $c$ -Axe abgelesen auf den verticalen Geraden des Transporteurs. In der radialen Zone  $[001:100]$  wird der Werth  $a:c$  in ähnlicher Weise ermittelt.

#### Bestimmung der Winkel.

Der Transporteur kann auch benutzt werden, um die Winkel zu messen, welche eine Fläche mit bekannten Indices bildet mit anderen Flächen der radialen Zone, wenn das Axenverhältniss bekannt ist. Wir wollen z. B. den Winkel  $(001):(021)$  finden, wenn  $c = 1,35$  ist. Dazu ermitteln wir die Entfernung der Linie 2 von der linken verticalen Geraden längs der horizontalen Geraden, welche die Punkte 1,35 verbindet, und zwar in stereographischen Graden, gemessen auf der stereographischen Scala von Penfield. Ferner sei die Aufgabe gestellt: »Man soll den Winkel  $(001):(102)$  bestimmen, wenn  $a:c = 2,1$  ist«. Längs der Geraden, welche die Punkte 2,1 auf dem Transporteur verbindet, findet man in stereographischen Graden die Entfernung der Curve  $\frac{1}{2}(k:l)$  von der linken verticalen Geraden.

#### Beispiel.

Umstehende Figur S. 494 stellt einen Quadranten der Projection eines orthorhombischen Krystalls vor. Wir wollen aus der Projection das Axenverhältniss und die Indices der Flächen  $\alpha, \nu, \varphi, o, \delta, \beta, l, d, f, \chi, s, t, n, h, m, \lambda, x, \tau$  bestimmen. Dazu nehmen wir bestimmte Flächen  $o\{011\}$  und  $m\{110\}$  als Einheitsflächen. Dann legen wir Zonenkreise durch  $C\{001\}$ ,  $B\{010\}$  und  $A\{100\}$ , welche durch alle  $hkl$ -Flächen gehen. Die  $0kl$ -Ebenen, welche den Pyramiden  $f, x, \chi, s, \tau$  und  $t$  entsprechen, werden auf dem Radius  $CB$  bei  $\nu, o, (v)$  und  $\delta$  eingetragen. Die  $h0l$ -Ebenen, welche  $\chi, s, x, t$  und  $\tau$  entsprechen, werden auf dem Radius  $CA$  eingetragen bei  $l, d, (g)$  und  $(y)$ . Man nehme die Zone  $[001:010]$ . Die Curve 1 des Transporteurs legt man auf  $o$ ; dann kommt  $\alpha$  bei 0,12 (etwas über 0,1);  $\nu$  bei 0,33;  $\varphi$  bei 0,5;  $(v)$  bei 1,5;  $\delta$  bei 2,0;  $\beta$  bei 3,0 zu liegen. Also sind die Indices  $\alpha(018), \nu(013), \varphi(012), (v)(032), \delta(021), \beta(031)$ . Die  $c$ -Axe liest man auf der verticalen Geraden des Transporteurs zu 1,29 ab, während

der berechnete Werth 1,289 ist. Die zonalen Kreise zeigen, dass die Indices von  $(g)$  sind 104. Dann legen wir den Transporteur auf die Zone

$[004 : 100]$  mit der Curve 4 auf  $(g)$  und finden  $l$  bei 0,25,  $d$  bei 0,5,  $y$  bei 2,0.

Also sind die Indices von  $l(104)$ , von  $d(102)$ , von  $y(204)$ .

$\frac{a}{c}$  wird auf den Verticalen des Transporteurs abgelesen und ergibt den Werth 1,6;

der berechnete Werth ist 1,65. Ferner resultiren aus den zonalen Beziehungen die Indices:

$f(113)$ ,  $z(144)$ ,  $s(132)$ ,  $t(121)$ ,  $\tau(224)$ ,  $n(130)$ ,  $h(120)$ . Zur

Bestimmung der Indices von  $(hkl)$ , für welches das entsprechende  $(hkl)$  fehlt, ziehe man die radiale Zone.  $(hkl)$  liegt in der radialen Zone da, wo die Zonenkreise durch  $(100)$  und  $(010)$  sich schneiden. Die Indices von  $(u)$  z. B. sind  $(343)$ , also die von  $\lambda(340)$ .

Folgende Tabelle enthält neben den durch die Rechnung ermittelten Werthen der Winkel einiger Formen die mit Hülfe des Transporteurs gefundenen.

		Gefunden:	Berechnet:
$\alpha$	018	9° 15'	9° 9'
$\nu$	013	23 0	23 15
$\varphi$	012	32 40	32 48
$\delta$	024	69 0	68 48
$\beta$	034	75 20	75 30

Der Transporteur kann also für die orthometrischen und das hexagonale System zur vollständigen Bestimmung der Gestaltsverhältnisse eines Krystals ohne Berechnung und Construction dienen.

Columbia University in the City of New York.

## XIX. Kürzere Originalmittheilungen und Notizen.

---

### 1. K. Zimányi (in Budapest): Notiz über die regelmässige Verwachsung des Bleiglanzes mit dem Fahlerz vom Botes-Berge.

In meiner Arbeit: »Ueber den Tetraëdrit vom Botes-Berge« beschreibe ich auch kurz die regelmässige Verwachsung des Bleiglanzes mit dem Fahlerz<sup>1)</sup>. Prof. O. Mügge erwähnt in seiner jüngst erschienenen zusammenfassenden Arbeit: »Die regelmässigen Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art«<sup>2)</sup> auch meine Beobachtungen, fügt jedoch in einer Anmerkung hinzu, dass die Angabe unklar, beziehungsweise die Verwachsung nicht hinreichend bestimmt ist. Um anderweitigen Missverständnissen vorzubeugen, will ich meine Beobachtungen etwas ausführlicher beschreiben.

Bei der einen Art regelmässiger Verwachsung sind die kleinen BleiglanzkrySTALLCHEN — von der Combination  $\{111\}$  mit  $\{100\}$  — so auf die positiven Tetraëderflächen des Fahlerzes aufgewachsen, dass die Oktaederkante des Bleiglanzes parallel liegt mit einer Tetraëderkante; aber weder die entsprechenden Oktaëderflächen, noch die Hexaëderflächen des Bleiglanzes sind parallel mit der Tetraëderfläche, sondern sind mit dieser tautozonal und bilden mit derselben stumpfe, einspringende Winkel.

Bei der zweiten regelmässigen Verwachsung ist eine vierzählige Symmetrieaxe des Bleiglanzes mit einer zweizähligen des Fahlerzes parallel und zwar derart, dass die Tetraëderkante zu den zwei übrigen vierzähligen Symmetrieaxen des Bleiglanzes parallel, beziehungsweise rechtwinkelig ist. In Folge dieser Verwachsung schliessen zwei Oktaëderkanten mit der betreffenden Tetraëderkante rechte Winkel ein, liegen aber natürlicherweise nicht in der Ebene der die Kante bildenden Tetraëderflächen.

### 2. A. Sachs (in Breslau): Die Krystallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System.

Weil das Indium gewisse Aehnlichkeiten mit Zink aufweist und weil es in der Natur — bei dem Fehlen eigentlicher Indiumminerale — namentlich in einigen Zinkblenden von Freiberg und am Harz vorkommt, hielt man das Indium früher für zweierthig und dem Zink nahestehend, bis man aus der Bestimmung der specifischen Wärme folgerte, dass es als dreierthiges Element in die Gruppe des Aluminiums gehöre.

---

1) Diese Zeitschr. 1904, 84, 80.

2) Neues Jahrb. f. Miner. etc. 1903, 16. Beil.-Bd., 339.

Die Krystallform des Indiums war bisher unbekannt. Es ist mir gelungen, sie an elektrolytisch dargestellten Aggregaten von Indiummetallkrystallen, die Herr Dr. Thiel in Clausthal an Herrn Prof. Dr. Hintze sandte, und deren Untersuchung mir Letzterer freundlichst überliess, festzustellen. Bereits bei der Betrachtung dieser Aggregate mit der Lupe konnte ich deutlich Oktaëder erkennen. Diese Beobachtung wurde mit dem Goniometer bestätigt. Es gelang mir, nachdem ich das bei der ausserordentlichen Kleinheit der Krystalle ziemlich schwierige Aufsetzen bewerkstelligt hatte, den Winkel zweier Oktaëderflächen zu einander zu messen. Die Flächen sind uneben und zeigen vielfach lochartige Vertiefungen. Ich musste mich daher mit Schimmermessung begnügen. Als Mittel von sechs Ablesungen erhielt ich einen Winkel von  $70^{\circ}48'$ , womit ich es für bewiesen halte, dass hier thatsächlich Oktaëder vorliegen. Dieser Umstand ist geeignet, weiteres Licht in die Beziehungen des Indiums zum Zink einerseits und zum Aluminium andererseits zu bringen. Die künstlich dargestellten Krystalle des Zinks — das natürliche Vorkommen ist überhaupt noch nicht sicher — gehören jedenfalls dem hexagonalen System, vielleicht der rhomboëdrischen Abtheilung, an (vergl. Hintze, Handb. Min. I, S. 128). Das Aluminium krystallisirt nach Untersuchungen, die Rinne (N. Jahrb. 1894, 2, S. 236) an Aluminiumproben aus dem Etablissement von Neuhausen anstellte, in Wachstumsformen, denen das Oktaëder zu Grunde liegt. Es scheint also auch krystallographisch erwiesen, dass das Indium in die Gruppe des Aluminiums, nicht in die des Zinks gehört.

**8. A. Sachs (in Breslau): Ueber die Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach krystallographischen Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle.**

Man pflegt, entsprechend der Stellung der Alkalimetalle im periodischen Systeme, besonders nahe Beziehungen anzunehmen zwischen Lithium und Natrium einerseits, und zwischen Kalium, Rubidium und Cäsium andererseits. Die Salze der drei letztgenannten Metalle galten lange Zeit für isomorph, bis die Messungen Calderon's (diese Zeitschr. 4, 493 und 494) für die drei Platojodonitrite drei verschiedene Systeme feststellten. Besonders interessant sind die Untersuchungen Tutton's über die einfachen und doppelten Sulfate und die einfachen Selenate der drei Metalle, aus welchen sich für diese Reihen ergab, »dass die Eigenschaften der Krystalle von isomorphen Salzreihen Functionen des Atomgewichtes der unter einander vertauschbaren, derselben Familiengruppe angehörigen Elemente, welche die Reihen bilden, sind«. Welches sind nun die Beziehungen, die Tutton zwischen Rubidiums- und Kaliums- und Cäsiums- und Rubidiums- und Cäsiums- salz andererseits aufstellt? Er kommt bei den einfachen und doppelten Sulfaten zu übereinstimmenden Resultaten: In jeder Eigenschaft steht das Rubidiums- salz zwischen den Kalium- und Cäsiumsalzen. In krystallographischer Hinsicht wird gewöhnlich die Ersetzung des Rubidiums durch Cäsium von einer grösseren Modificirung begleitet, als die des Kaliums durch Rubidium; das schwerere Atom übt also eine Wirkung aus, welche grösser ist, als sie dem Verhältnisse in der Zunahme der Atomgewichte entspricht (s. diese Zeitschr. 24, 77 und 27, 250).

In analoger Weise verhalten sich nach Muthmann (diese Zeitschr. 22, 535) die Permanganate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, eine Beobachtung, in der Muthmann eine Gesetzmässigkeit erblickt, die durch die Differenz der Aequivalentvolumen, die bei isomorphen Salzen für die Cäsium- und Rubi-



diumverbindung stets grösser als für die Rubidium- und Kaliumverbindung sein soll, verursacht werde. Dass diese Gesetzmässigkeit nicht besteht, beweisen die Untersuchungen Tutton's (diese Zeitschr. 29, 124) über die einfachen Selenate des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, wo in Disharmonie mit den Verhältnissen der Aequivalentvolumen die morphologischen Winkel und Axenverhältnisse des Rubidiums Salzes denen des Cäsiums Salzes näher liegen, als denen des Kaliums Salzes. Diese von Tutton selbst gefundene Thatsache scheint mir übrigens doch auch gegen die an derselben Stelle (S. 128) von demselben Autor aufgestellte Behauptung zu sprechen, dass die Ersetzung von Rubidium durch Cäsium von einer stärkeren Veränderung in der Natur des Moleküls begleitet werde, als die Ersetzung von Kalium durch Rubidium.

Herr Professor Dr. Hintze hatte nun die Freundlichkeit, mir die Untersuchung einer Anzahl von Uranyldoppelsalzen zu überlassen, die ein Schüler des Herrn Professor Dr. Rimbach in Bonn dargestellt hat. Die krystallographischen Angaben über diese Salze werden in der Dissertation des betreffenden Herrn erscheinen, hier will ich nur die Untersuchungsergebnisse von drei den vorliegenden Gegenstand betreffenden Salzen: des Kaliumuranylnitrates, Rubidiumuranylnitrates und Cäsiumuranylnitrates, die — sämtlich wasserfrei krystallisierend — von analoger chemischer Zusammensetzung sind, herausgreifen und betrachten.

#### 1) Kaliumuranylnitrat $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot KNO_3$ .

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0,7045 : 1 : 1,1560$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ .

Die grünlichgelben, stark zerfliesslichen Krystalle sind meist tafelig nach Basis oder Längsfläche ausgebildet, bisweilen halten sich Pyramiden- und Pina-  
koidflächen das Gleichgewicht.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	*64° 54'
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	*52 50
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	94° 48'	94 9

Optische Axenebene die Längsfläche  $\{010\}$ . Der spitze optische Axenwinkel tritt durch die (nicht ausgebildete) Querfläche aus und wurde für gelbes Licht in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotient  $n_{Na} = 1,5033$ ) zu 44° 34' gemessen.

#### 2) Rubidiumuranylnitrat $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot RbNO_3$ .

Krystallsystem: Hexagonal-rhomboëdrisch.

Axenverhältniss:  $a : c = 1 : 1,0074$ .

Beobachtete Formen:  $R\{10\bar{1}1\} = \{100\}$ ,  $m\{11\bar{2}0\} = \{10\bar{1}\}$ .

Die grünlichgelben Krystalle sind weniger zerfliesslich als die des Kaliumsalzes und fast stets säulenförmig nach der Verticalaxe ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$R : m = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0) = (100) : (10\bar{1}) =$	—	*48° 57'
$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = (100) : (010) =$	82° 6'	82 6
$R : m = (10\bar{1}1) : (1\bar{2}10) = (100) : (0\bar{1}1) =$	90 0	89 55

#### 3) Cäsiumuranylnitrat $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot CsNO_3$ .

Krystallsystem: Hexagonal-rhomboëdrisch (isomorph mit dem entsprechenden Rubidiums Salz).

Axenverhältniss:  $a : c = 1 : 1,0117$ .

Beobachtete Formen:  $R\{10\bar{1}1\} = \{100\}$ ,  $m\{11\bar{2}0\} = \{10\bar{1}\}$ .

Farbe, Zerfliesslichkeit und Habitus wie beim Rubidiumsalsze.

	Berechnet:	Beobachtet:
$R : m = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0) = (100) : (10\bar{1}) =$	—	*48° 52'
$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = (100) : (010)$	82° 16'	82 10
$R : m = (10\bar{1}1) : (1\bar{2}10) = (100) : (0\bar{1}1)$	90 0	89 52

Es läuft also hier krystallographisch eine scharfe Grenze zwischen Kaliumsalz einerseits und Rubidium- und Cäsiumsalz andererseits. Diese Beobachtung scheint mir darum besonders bemerkenswerth, weil sie mit Beobachtungen chemischer Natur im Einklange steht. Ich denke hierbei besonders an die seit 1892 von Wells und Wheeler und von Erdmann (s. v. Richter, Lehrb. d. anorg. Chemie 1899, S. 336, sowie Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chemie 1898, S. 520) dargestellten interessanten Halogenverbindungen, in denen das Cäsium und Rubidium drei- und fünfwerthig auftritt, und die sich, selbst wenn man sie als Doppelverbindungen auffasst, immer noch von den entsprechenden Kaliumverbindungen, soweit diese überhaupt existenzfähig sind, durch viel geringere Löslichkeit und Zersetzlichkeit und viel grössere Neigung, mit anderen Halogenverbindungen Doppelsalze zu bilden, wesentlich unterscheiden. Uebrigens tritt dieser Unterschied auch in den krystallographischen Untersuchungen dieser Salze durch Penfield (s. Ref. diese Zeitschr. 23, 599) meiner Ansicht nach deutlich genug hervor: bei den Trihalogeniden sind sieben Rubidiumsalsze und sieben Cäsiumsalsze unter einander isomorph, von den drei untersuchten Kaliumsalszen dagegen krystallisiren zwei in einem anderen Systeme; ebenso sind bei den Pentahalogeniden die engen Beziehungen zwischen Kaliumtetrachlorjodid und Cäsiumtetrachlorjodid zum mindesten sehr zweifelhaft.

Weiter hat auch Marshall (Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 48) bei den Persulfaten des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums eine der meinigen ganz analoge Beobachtung gemacht: Kaliumsalsz triklin, Rubidium- und Cäsiumsalsz monoklin, er erklärt dies indessen durch Isodimorphismus. Ich habe bei den Uranylverbindungen Dimorphie nur bei dem hier nicht besprochenen Ammoniumsalsz gefunden — eine rhombische mit dem Kaliumsalsz, und eine rhomboëdrische wahrscheinlich mit den beiden anderen Salzen isomorphe Modification —, so dass, selbst wenn es sich hier um eine isodimorphe Gruppe handelt, die That-sache, dass beim Kaliumsalsz die eine Modification, beim Cäsium- und Rubidium-salsz aber die andere Modification der stabileren Gleichgewichtslage der Moleküle entspricht, mir immer noch eine Grenzlinie zu bedeuten scheint.

In jedem Falle möchte ich hervorgehoben haben, dass es auch krystallo-graphische Beobachtungen giebt, die, in Uebereinstimmung mit chemischen, auf engere Beziehungen zwischen Rubidium und Cäsium, als zwischen Rubidium und Kalium deuten.

**4. V. Goldschmidt (in Heidelberg): Pyrit von Porkura, Kis-Almas, Csetras.** Die von Al. Schmidt mit dem Fundort Porkura im Csetras-Gebirge beschriebenen flächenreichen Kryställchen (diese Zeitschr. 1894, 19, 58) stammen, wie sich nach mündlicher Besprechung mit Prof. Al. Schmidt feststellen liess, von der gleichen Localität, wie die von Goldschmidt und Philipp (diese Zeitschr. 1902, 36, 386) beschriebenen Krystalle mit der Fundortsbezeichnung Csetras. Von demselben Fundort stammen endlich die Pyrite, die Herr Themak

Ede mit dem Fundort Kis-Almas in den Handel bringt. In der That liegt der Fundort am Szlatyin-Bach in der Nähe sowohl von Porkura als von seinem Nachbarort Kis-Almas im Csetras-Gebirge. Herr Themak Ede hält, laut brieflicher Mittheilung, die Bezeichnung Kis-Almas für correcter, weil nach seiner Feststellung der Fundort zur Gemarkung Kis-Almas gehört. Für uns ist wesentlich zu constatiren, dass alle drei Angaben sich auf den gleichen Fundort beziehen.

#### 5. B. Gossner (in München): Dimorphie der Tellursäure $Te(OH)_6$ .

Handl<sup>1)</sup> hat zuerst Krystalle unter dem Namen Tellursäure  $TeO_4H_2 \cdot 2H_2O$  beschrieben und als monoklin befunden. Seine Messungen sind jedoch mit den Winkelwerthen der im Folgenden beschriebenen Krystalle nicht in Einklang, und es ist zu vermuthen, dass den von Handl gemessenen Krystallen eine andere Zusammensetzung zukommt.

Staudenmaier<sup>2)</sup> und Muthmann fanden, dass  $Te(OH)_6$  in zwei Modificationen, einer hexagonalen und einer kubischen, existirt. Eine hexagonale Form wurde auch beschrieben von Gutbier und Finkh<sup>3)</sup> und von Brunk und Weisbach<sup>4)</sup>; Letzterer giebt einige Messungen.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, die Dimorphieverhältnisse der Tellursäure mit Sicherheit festzustellen und die eventuell vorhandenen Modificationen eingehend krystallographisch zu beschreiben.

Zunächst wurde die Beobachtung von Staudenmaier, dass die Tellursäure in zwei Modificationen existirt, bestätigt. Die beiden Formen sind im Folgenden mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification bezeichnet. Die krystallographische Untersuchung dagegen ergab Resultate, die zum Theil von den bisherigen Beobachtungen abweichen.

#### $\alpha$ -Modification.

Specifisches Gewicht: 3,053<sup>5)</sup>.

Aus einer Lösung der Tellursäure in heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,32 scheidet sich die  $\alpha$ -Modification neben der  $\beta$ -Modification ab. Mit zunehmender Concentration tritt die letztere zurück, bis sich schliesslich ausschliesslich die  $\alpha$ -Modification abscheidet.

Krystallsystem: Kubisch. Einfachbrechende, kleine Oktaëder. Spaltbarkeit war wegen der Kleinheit der Krystalle nicht nachzuweisen.

Die Zusammensetzung der Krystalle wurde durch eine Analyse ermittelt. Das hierzu nöthige Material wurde unter dem Mikroskope auf Einheitlichkeit geprüft, was durch den Nachweis der einfachen Lichtbrechung leicht zu erreichen war. Die angewandte Substanz bestand aus lauter klaren, durchsichtigen Oktaëdern. Dieselben wurden in Salzsäure gelöst. Nachdem das Chlor verjagt war, wurde durch einen Ueberschuss von schwefliger Säure metallisches Tellur abgeschieden.

0,3393 g Substanz gaben 0,4897 g  $Te$ .

Es entspricht dies 55,90%  $Te$ , während sich für  $Te(OH)_6$  55,46%  $Te$  berechnen.

1) Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1858, 82, 242.

2) Zeitschr. anorg. Chemie 1895, 10, 489.

3) Ebenda 1902, 22, 26; Centr.-Blatt Miner. etc. 1902, 206.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 34, 2736.

5) Die Bestimmung des spec. Gew. geschah nach der Schwebemethode (Methylenjodid + Toluol).

$\beta$ -Modification.

Specifisches Gewicht: 3,074 Gossner.

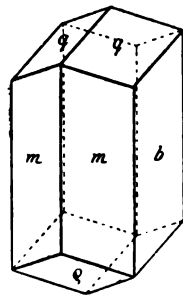
Bildet sich beim langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung von Tellursäure in etwas trüben Krystallen. Schöne klare Krystalle aus warmer verdünnter Salpetersäure beim langsamen Abkühlen.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,6104 : 1 : 0,5206; \quad \beta = 104^{\circ} 30'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\varrho\{10\bar{1}\}$ .

Die Krystalle sind prismatisch nach der  $c$ -Axe. Einfache Krystalle wurden nicht beobachtet. Die Krystalle sind immer Zwillinge und Drillinge nach  $(110)$ . Aus reiner wässriger Lösung entstehen ausschliesslich Viellinge, deren complicirter Aufbau an einem Schliffe senkrecht zur Prismenzone zu erkennen ist. Die Flächen dieser Krystalle sind stark geknickt und gestatten keine genauen Messungen. Einfache Zwillinge mit guten Flächen erhält man manchmal aus warmer verdünnter Salpetersäure. Die Messungen bei verschiedenen Krystallen weisen ziemliche Schwankungen auf, obwohl bei einem einzelnen Krystalle die gemessenen und berechneten Werthe gute Uebereinstimmung zeigen. Beistehende Figur zeigt einen einfachen Krystall. Ein Zwilling oder Vielling zeigt äusserlich denselben Habitus. Zwillinge sind jedoch bei näherer Beobachtung daran zu erkennen, dass die Fläche  $q(011)$  der Figur schwach geknickt ist und auf ihr eine Zwillingssnaht parallel  $(1\bar{1}0)$  verläuft von der Spitze des Krystalles zur Ecke, in der die Kanten  $(110) : (010)$  und  $(110) : (011)$  zusammenstossen. Die Viellinge dagegen sind äusserlich daran zu erkennen, dass die Endflächen mehrfach geknickt erscheinen und mehrere Zwillingssnähte und oft auch Zwillingstreifung zeigen.



Die einfachen Krystalle zeigen, wie aus der Winkeltabelle zu ersehen ist, grosse Annäherung an das Rhombendodekaëder. Da ihre  $c$ -Axe einer dreizähligen Axe des Dodekaëders entspricht, so ist dadurch der pseudotrigonale Habitus der Krystalle bedingt. Derselbe wird noch erhöht durch die Zwillingbildung. Daraus und aus dem Umstande, dass eine optische Untersuchung nicht vorgenommen wurde, erklärt sich auch, warum alle Autoren bis jetzt die Krystalle als wirklich trigonal beschrieben.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*61^{\circ} 40'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	$*53 \quad 30$
$m : q = (110) : (011)$	—	$*65 \quad 4$
$m : \varrho = (110) : (10\bar{1})$	$62^{\circ} 56'$	$62 \quad 55$
$m : q = (110) : (0\bar{1}1)$	$92 \quad 6$	$92 \quad 4$

Spaltbarkeit deutlich nach  $(010)$ .

Ebene der optischen Axen ist  $(010)$ . Erste Mittellinie fast parallel der  $c$ -Axe; positiv; Dispersion und Doppelbrechung von mittlerer Stärke;  $v > \varrho$ ;  $2V = 47^{\circ} 30'$  (geschätzt).

Auch die Zusammensetzung der  $\beta$ -Modification entspricht der Zusammensetzung  $Te(OH)_6$ . Das zur Untersuchung dienende Material war reine Tellursäure in pseudotrigonalen Prismen, dargestellt von Hrn. A. Gutbier gelegentlich

seiner Atomgewichtsbestimmung des Tellurs, und gelangte durch die Güte des Herrn Prof. O. Fischer in Erlangen an das hiesige mineralogische Institut. Die daraus durch Umkrystallisiren gewonnenen messbaren Krystalle erwiesen sich optisch und krystallographisch vollkommen identisch mit den von Herrn Prof. Fischer übersandten Krystallen. Ebenso zeigt ein Vergleich mit den bisherigen Beobachtungen, dass die von den früheren Autoren und die hier beschriebenen Krystalle identisch sind. Also ist die Zusammensetzung der hier untersuchten Substanz  $Te(OH)_6$ , entsprechend der Zusammensetzung, die die früheren Autoren übereinstimmend für die krystallisirte Tellursäure fanden.

Was die Beziehung zwischen den beiden Modificationen betrifft, so konnte eine Umwandlung der monoklinen in die reguläre nicht beobachtet werden, selbst nicht beim Erwärmen auf ca.  $430^\circ$ . Auch die kubische Modification ist in trockenem Zustande sehr beständig; eine Umwandlung in die monokline Form wurde nur in der Lösung beobachtet. Lässt man einen Tropfen einer heissen Lösung von Tellursäure in conc.  $NO_3H$  auf dem Objectträger langsam abkühlen, so erhält man klare, scharf ausgebildete Oktaëder. Beim längeren Liegen zieht jedoch die Salpetersäure Feuchtigkeit an, und unter ihrem Einflusse zerfallen die Oktaëder allmählich in ein Aggregat doppeltbrechender Krystalle, die der  $\beta$ -Modification entsprechen.

Anmerkung. Dieser Fall bietet, in Gemeinschaft mit dem schon früher beschriebenen  $SiF_6(NH_4)_2$ <sup>1)</sup> hinsichtlich des Verhaltens der beiden Modificationen zwei Eigenthümlichkeiten, die mit physikalischer Isomerie nur schwer in Einklang zu bringen sind. Es ist dies der Umstand, dass unter bestimmten Bedingungen beide Formen in ein und derselben Lösung sich bilden und dass beide Formen anscheinend beliebig lange neben einander bestehen und nur bei Gegenwart von Lösungsmitteln sich umwandeln. Namentlich die erste Thatsache ist mit der vollständigen Analogie, die zwischen polymorpher Umwandlung und dem Uebergange fest-flüssig besteht, nur schwer in Einklang zu bringen und würde leichter dadurch sich erklären lassen, dass noch in der Lösung eine Polymerisirung des chemischen Moleküls eintritt, deren Reactionsverlauf, ganz entsprechend der Beobachtung, sich mit der Temperatur änderte. Ich glaube, es ist daher nicht unangebracht, bis auf weitere Untersuchungen Körper, die in den genannten Verbindungen ähnliches Verhalten ihrer verschiedenen Formen zeigen, nur mit Vorbehalt als physikalisch isomer zu bezeichnen.

#### 6. B. Gossner (in München): Ueber zwei neue Doppelhalogenide.

##### Kupferjodür-Jodammonium $CuJ.NH_4J.H_2O$ .

In einer concentrirten Lösung von Jodammonium löst sich Kupferjodür in beträchtlicher Menge auf. Im Vacuum liefert diese Lösung schöne grosse Krystalle. Sie sind durch anhaftendes Jod stark braun gefärbt, werden jedoch beim Liegen im luftleeren Raume vollkommen klar und farblos. Die Krystalle scheiden in Berührung mit Wasser  $CuJ$  ab. Sie stellen ein Doppelsalz von der obigen Formel dar, wie die Analyse zeigt, und sind sehr beständig. Zwecks einer Analyse wurden die farblosen Krystalle gepulvert und das Pulver zwischen Filtrirpapier trocken gepresst. Die abgewogene Substanz wurde im geschlossenen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1903, 38, 147. Ich besitze schon seit drei Jahren kubische und hexagonale Krystalle von  $SiF_6(NH_4)_2$ , welche noch nicht die geringste Spur einer Umwandlung zeigen.

$\beta$ -Modification.

Specifisches Gewicht: 3,074 Gossner.

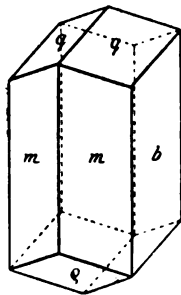
Bildet sich beim langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung von Tellursäure in etwas trüben Krystallen. Schöne klare Krystalle aus warmer verdünnter Salpetersäure beim langsamen Abkühlen.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,6104 : 1 : 0,5206; \quad \beta = 104^\circ 30'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\varrho\{10\bar{1}\}$ .

Die Krystalle sind prismatisch nach der  $c$ -Axe. Einfache Krystalle wurden nicht beobachtet. Die Krystalle sind immer Zwillinge und Drillinge nach  $(110)$ . Aus reiner wässriger Lösung entstehen ausschliesslich Viellinge, deren complicirter Aufbau an einem Schliffe senkrecht zur Prismenzone zu erkennen ist. Die Flächen dieser Krystalle sind stark geknickt und gestatten keine genauen Messungen. Einfache Zwillinge mit guten Flächen erhält man manchmal aus warmer verdünnter Salpetersäure. Die Messungen bei verschiedenen Krystallen weisen ziemliche Schwankungen auf, obwohl bei einem einzelnen Krystalle die gemessenen und berechneten Werthe gute Uebereinstimmung zeigen. Beistehende Figur zeigt einen einfachen Krystall. Ein Zwilling oder Vielling zeigt äusserlich denselben Habitus. Zwillinge sind jedoch bei näherer Beobachtung daran zu erkennen, dass die Fläche  $q(011)$  der Figur schwach geknickt ist und auf ihr eine Zwillingnaht parallel  $(1\bar{1}0)$  verläuft von der Spitze des Krystalles zur Ecke, in der die Kanten  $(110) : (010)$  und  $(110) : (011)$  zusammenstossen. Die Viellinge dagegen sind äusserlich daran zu erkennen, dass die Endflächen mehrfach geknickt erscheinen und mehrere Zwillingnähte und oft auch Zwillingstreifung zeigen.



Die einfachen Krystalle zeigen, wie aus der Winkeltabelle zu ersehen ist, grosse Annäherung an das Rhombendodekaëder. Da ihre  $c$ -Axe einer dreizähligen Axe des Dodekaëders entspricht, so ist dadurch der pseudotrigonale Habitus der Krystalle bedingt. Derselbe wird noch erhöht durch die Zwillingbildung. Daraus und aus dem Umstande, dass eine optische Untersuchung nicht vorgenommen wurde, erklärt sich auch, warum alle Autoren bis jetzt die Krystalle als wirklich trigonal beschrieben.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*61^\circ 10'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	$*53 \quad 30$
$m : q = (110) : (011)$	—	$*65 \quad 4$
$m : \varrho = (110) : (10\bar{1})$	$62^\circ 56'$	$62 \quad 55$
$m : q = (110) : (0\bar{1}1)$	$92 \quad 6$	$92 \quad 4$

Spaltbarkeit deutlich nach  $(010)$ .

Ebene der optischen Axen ist  $(010)$ . Erste Mittellinie fast parallel der  $c$ -Axe; positiv; Dispersion und Doppelbrechung von mittlerer Stärke;  $v > \varrho$ ;  $2V = 47^\circ 30'$  (geschätzt).

Auch die Zusammensetzung der  $\beta$ -Modification entspricht der Zusammensetzung  $Te(OH)_6$ . Das zur Untersuchung dienende Material war reine Tellursäure in pseudotrigonalen Prismen, dargestellt von Hrn. A. Gutbier gelegentlich

seiner Atomgewichtsbestimmung des Tellurs, und gelangte durch die Güte des Herrn Prof. O. Fischer in Erlangen an das hiesige mineralogische Institut. Die daraus durch Umkrystallisiren gewonnenen messbaren Krystalle erwiesen sich optisch und krystallographisch vollkommen identisch mit den von Herrn Prof. Fischer übersandten Krystallen. Ebenso zeigt ein Vergleich mit den bisherigen Beobachtungen, dass die von den früheren Autoren und die hier beschriebenen Krystalle identisch sind. Also ist die Zusammensetzung der hier untersuchten Substanz  $Te(OH)_6$ , entsprechend der Zusammensetzung, die die früheren Autoren übereinstimmend für die krystallisirte Tellursäure fanden.

Was die Beziehung zwischen den beiden Modificationen betrifft, so konnte eine Umwandlung der monoklinen in die reguläre nicht beobachtet werden, selbst nicht beim Erwärmen auf ca.  $430^\circ$ . Auch die kubische Modification ist in trockenem Zustande sehr beständig; eine Umwandlung in die monokline Form wurde nur in der Lösung beobachtet. Lässt man einen Tropfen einer heissen Lösung von Tellursäure in conc.  $NO_3H$  auf dem Objectträger langsam abkühlen, so erhält man klare, scharf ausgebildete Oktaëder. Beim längeren Liegen zieht jedoch die Salpetersäure Feuchtigkeit an, und unter ihrem Einflusse zerfallen die Oktaëder allmählich in ein Aggregat doppeltbrechender Krystalle, die der  $\beta$ -Modification entsprechen.

Anmerkung. Dieser Fall bietet, in Gemeinschaft mit dem schon früher beschriebenen  $SiF_6(NH_4)_2$ <sup>1)</sup> hinsichtlich des Verhaltens der beiden Modificationen zwei Eigenthümlichkeiten, die mit physikalischer Isomerie nur schwer in Einklang zu bringen sind. Es ist dies der Umstand, dass unter bestimmten Bedingungen beide Formen in ein und derselben Lösung sich bilden und dass beide Formen anscheinend beliebig lange neben einander bestehen und nur bei Gegenwart von Lösungsmitteln sich umwandeln. Namentlich die erste Thatsache ist mit der vollständigen Analogie, die zwischen polymorpher Umwandlung und dem Uebergange fest-flüssig besteht, nur schwer in Einklang zu bringen und würde leichter dadurch sich erklären lassen, dass noch in der Lösung eine Polymerisirung des chemischen Moleküls eintritt, deren Reactionsverlauf, ganz entsprechend der Beobachtung, sich mit der Temperatur änderte. Ich glaube, es ist daher nicht unangebracht, bis auf weitere Untersuchungen Körper, die in den genannten Verbindungen ähnliches Verhalten ihrer verschiedenen Formen zeigen, nur mit Vorbehalt als physikalisch isomer zu bezeichnen.

#### 6. B. Gossmer (in München): Ueber zwei neue Doppelhalogenide.

##### Kupferjodür-Jodammonium $CuJ.NH_4J.H_2O$ .

In einer concentrirten Lösung von Jodammonium löst sich Kupferjodür in beträchtlicher Menge auf. Im Vacuum liefert diese Lösung schöne grosse Krystalle. Sie sind durch anhaftendes Jod stark braun gefärbt, werden jedoch beim Liegen im luftleeren Raume vollkommen klar und farblos. Die Krystalle scheiden in Berührung mit Wasser  $CuJ$  ab. Sie stellen ein Doppelsalz von der obigen Formel dar, wie die Analyse zeigt, und sind sehr beständig. Zwecks einer Analyse wurden die farblosen Krystalle gepulvert und das Pulver zwischen Filtrirpapier trocken gepresst. Die abgewogene Substanz wurde im geschlossenen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1903, 38, 147. Ich besitze schon seit drei Jahren kubische und hexagonale Krystalle von  $SiF_6(NH_4)_2$ , welche noch nicht die geringste Spur einer Umwandlung zeigen.

Axenverhältniss:  $a : c = 1 : 1,0117$ .

Beobachtete Formen:  $R\{10\bar{1}1\} = \{100\}$ ,  $m\{11\bar{2}0\} = \{10\bar{1}\}$ .

Farbe, Zerfliesslichkeit und Habitus wie beim Rubidiumsalsze.

	Berechnet:	Beobachtet:
$R : m = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0) = (100) : (10\bar{1}) =$	—	*48° 52'
$R : R = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = (100) : (010)$	82° 16'	82 10
$R : m = (10\bar{1}1) : (1\bar{2}10) = (100) : (0\bar{1}1)$	90 0	89 52

Es läuft also hier krystallographisch eine scharfe Grenze zwischen Kaliumsalz einerseits und Rubidium- und Cäsiumsalz andererseits. Diese Beobachtung scheint mir darum besonders bemerkenswerth, weil sie mit Beobachtungen chemischer Natur im Einklange steht. Ich denke hierbei besonders an die seit 1892 von Wells und Wheeler und von Erdmann (s. v. Richter, Lehrb. d. anorg. Chemie 1899, S. 336, sowie Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chemie 1898, S. 520) dargestellten interessanten Halogenverbindungen, in denen das Cäsium und Rubidium drei- und fünfwerthig auftritt, und die sich, selbst wenn man sie als Doppelverbindungen auffasst, immer noch von den entsprechenden Kaliumverbindungen, soweit diese überhaupt existenzfähig sind, durch viel geringere Löslichkeit und Zersetzlichkeit und viel grössere Neigung, mit anderen Halogenverbindungen Doppelsalze zu bilden, wesentlich unterscheiden. Uebrigens tritt dieser Unterschied auch in den krystallographischen Untersuchungen dieser Salze durch Penfield (s. Ref. diese Zeitschr. 23, 599) meiner Ansicht nach deutlich genug hervor: bei den Trihalogeniden sind sieben Rubidiums- und sieben Cäsiumsalze unter einander isomorph, von den drei untersuchten Kaliumsalzen dagegen krystallisiren zwei in einem anderen Systeme; ebenso sind bei den Pentahalogeniden die engen Beziehungen zwischen Kaliumtetrachlorjodid und Cäsiumtetrachlorjodid zum mindesten sehr zweifelhaft.

Weiter hat auch Marshall (Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 48) bei den Persulfaten des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums eine der meinigen ganz analoge Beobachtung gemacht: Kaliumsalz triklin, Rubidium- und Cäsiumsalz monoklin, er erklärt dies indessen durch Isodimorphismus. Ich habe bei den Uranylverbindungen Dimorphie nur bei dem hier nicht besprochenen Ammoniumsalsze gefunden — eine rhombische mit dem Kaliumsalsze, und eine rhomboëdrische wahrscheinlich mit den beiden anderen Salzen isomorphe Modification —, so dass, selbst wenn es sich hier um eine isodimorphe Gruppe handelt, die That-sache, dass beim Kaliumsalsze die eine Modification, beim Cäsium- und Rubidium-salsze aber die andere Modification der stabileren Gleichgewichtslage der Moleküle entspricht, mir immer noch eine Grenzlinie zu bedeuten scheint.

In jedem Falle möchte ich hervorgehoben haben, dass es auch krystallo-graphische Beobachtungen giebt, die, in Uebereinstimmung mit chemischen, auf engere Beziehungen zwischen Rubidium und Cäsium, als zwischen Rubidium und Kalium deuten.

**4. V. Goldschmidt (in Heidelberg): Pyrit von Porkura, Kis-Almas, Csetras.** Die von Al. Schmidt mit dem Fundort Porkura im Csetras-Gebirge beschriebenen flächenreichen Kryställchen (diese Zeitschr. 1891, 19, 58) stammen, wie sich nach mündlicher Besprechung mit Prof. Al. Schmidt feststellen liess, von der gleichen Localität, wie die von Goldschmidt und Philipp (diese Zeitschr. 1902, 36, 386) beschriebenen Krystalle mit der Fundortsbezeichnung Csetras. Von demselben Fundort stammen endlich die Pyrite, die Herr Themak



seiner Atomgewichtsbestimmung des Tellurs, und gelangte durch die Güte des Herrn Prof. O. Fischer in Erlangen an das hiesige mineralogische Institut. Die daraus durch Umkrystallisiren gewonnenen messbaren Krystalle erwiesen sich optisch und krystallographisch vollkommen identisch mit den von Herrn Prof. Fischer übersandten Krystallen. Ebenso zeigt ein Vergleich mit den bisherigen Beobachtungen, dass die von den früheren Autoren und die hier beschriebenen Krystalle identisch sind. Also ist die Zusammensetzung der hier untersuchten Substanz  $Te(OH)_6$ , entsprechend der Zusammensetzung, die die früheren Autoren übereinstimmend für die krystallisirte Tellursäure fanden.

Was die Beziehung zwischen den beiden Modificationen betrifft, so konnte eine Umwandlung der monoklinen in die reguläre nicht beobachtet werden, selbst nicht beim Erwärmen auf ca.  $430^\circ$ . Auch die kubische Modification ist in trockenem Zustande sehr beständig; eine Umwandlung in die monokline Form wurde nur in der Lösung beobachtet. Lässt man einen Tropfen einer heissen Lösung von Tellursäure in conc.  $NO_3H$  auf dem Objectträger langsam abkühlen, so erhält man klare, scharf ausgebildete Oktaëder. Beim längeren Liegen zieht jedoch die Salpetersäure Feuchtigkeit an, und unter ihrem Einflusse zerfallen die Oktaëder allmählich in ein Aggregat doppeltbrechender Krystalle, die der  $\beta$ -Modification entsprechen.

Anmerkung. Dieser Fall bietet, in Gemeinschaft mit dem schon früher beschriebenen  $SiF_6(NH_4)_2$ <sup>1)</sup> hinsichtlich des Verhaltens der beiden Modificationen zwei Eigenthümlichkeiten, die mit physikalischer Isomerie nur schwer in Einklang zu bringen sind. Es ist dies der Umstand, dass unter bestimmten Bedingungen beide Formen in ein und derselben Lösung sich bilden und dass beide Formen anscheinend beliebig lange neben einander bestehen und nur bei Gegenwart von Lösungsmitteln sich umwandeln. Namentlich die erste Thatsache ist mit der vollständigen Analogie, die zwischen polymorpher Umwandlung und dem Uebergange fest-flüssig besteht, nur schwer in Einklang zu bringen und würde leichter dadurch sich erklären lassen, dass noch in der Lösung eine Polymerisirung des chemischen Moleküls eintritt, deren Reactionsverlauf, ganz entsprechend der Beobachtung, sich mit der Temperatur änderte. Ich glaube, es ist daher nicht unangebracht, bis auf weitere Untersuchungen Körper, die in den genannten Verbindungen ähnliches Verhalten ihrer verschiedenen Formen zeigen, nur mit Vorbehalt als physikalisch isomer zu bezeichnen.

#### 6. B. Gossner (in München): Ueber zwei neue Doppelhalogenide.

##### Kupferjodür-Jodammonium $CuJ.NH_4J.H_2O$ .

In einer concentrirten Lösung von Jodammonium löst sich Kupferjodür in beträchtlicher Menge auf. Im Vacuum liefert diese Lösung schöne grosse Krystalle. Sie sind durch anhaftendes Jod stark braun gefärbt, werden jedoch beim Liegen im luftleeren Raume vollkommen klar und farblos. Die Krystalle scheiden in Berührung mit Wasser  $CuJ$  ab. Sie stellen ein Doppelsalz von der obigen Formel dar, wie die Analyse zeigt, und sind sehr beständig. Zwecks einer Analyse wurden die farblosen Krystalle gepulvert und das Pulver zwischen Filtrirpapier trocken gepresst. Die abgewogene Substanz wurde im geschlossenen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1903, 38, 147. Ich besitze schon seit drei Jahren kubische und hexagonale Krystalle von  $SiF_6(NH_4)_2$ , welche noch nicht die geringste Spur einer Umwandlung zeigen.

$\beta$ -Modification.

Specifisches Gewicht: 3,074 Gossner.

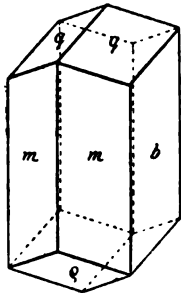
Bildet sich beim langsamen Verdunsten einer wässrigen Lösung von Tellursäure in etwas trüben Krystallen. Schöne klare Krystalle aus warmer verdünnter Salpetersäure beim langsamen Abkühlen.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,6104 : 1 : 0,5206; \quad \beta = 104^\circ 30'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\varrho\{10\bar{1}\}$ .

Die Krystalle sind prismatisch nach der  $c$ -Axe. Einfache Krystalle wurden nicht beobachtet. Die Krystalle sind immer Zwillinge und Drillinge nach  $(110)$ . Aus reiner wässriger Lösung entstehen ausschliesslich Viellinge, deren complicirter Aufbau an einem Schlitze senkrecht zur Prismenzone zu erkennen ist. Die Flächen dieser Krystalle sind stark geknickt und gestatten keine genauen Messungen. Einfache Zwillinge mit guten Flächen erhält man manchmal aus warmer verdünnter Salpetersäure. Die Messungen bei verschiedenen



Krystallen weisen ziemliche Schwankungen auf, obwohl bei einem einzelnen Krystalle die gemessenen und berechneten Werthe gute Uebereinstimmung zeigen. Beistehende Figur zeigt einen einfachen Krystall. Ein Zwilling oder Vielling zeigt äusserlich denselben Habitus. Zwillinge sind jedoch bei näherer Beobachtung daran zu erkennen, dass die Fläche  $q(011)$  der Figur schwach geknickt ist und auf ihr eine Zwillingssnaht parallel  $(1\bar{1}0)$  verläuft von der Spitze des Krystalles zur Ecke, in der die Kanten  $(110):(010)$  und  $(110):(011)$  zusammenstossen. Die Viellinge dagegen sind äusserlich daran zu erkennen, dass die Endflächen mehrfach geknickt erscheinen und mehrere Zwillingssnähte und oft auch Zwillingstreifung zeigen.

Die einfachen Krystalle zeigen, wie aus der Winkeltabelle zu ersehen ist, grosse Annäherung an das Rhombendodekaëder. Da ihre  $c$ -Axe einer dreizähligen Axe des Dodekaëders entspricht, so ist dadurch der pseudotrigonale Habitus der Krystalle bedingt. Derselbe wird noch erhöht durch die Zwillingbildung. Daraus und aus dem Umstande, dass eine optische Untersuchung nicht vorgenommen wurde, erklärt sich auch, warum alle Autoren bis jetzt die Krystalle als wirklich trigonal beschrieben.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*64^\circ 10'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	$*53 \ 30$
$m : q = (110) : (011)$	—	$*65 \ 4$
$m : \varrho = (110) : (10\bar{1})$	$62^\circ 56'$	$62 \ 55$
$m : q = (110) : (0\bar{1}1)$	$92 \ 6$	$92 \ 4$

Spaltbarkeit deutlich nach  $(010)$ .

Ebene der optischen Axen ist  $(010)$ . Erste Mittellinie fast parallel der  $c$ -Axe; positiv; Dispersion und Doppelbrechung von mittlerer Stärke;  $v > \varrho$ ;  $2V = 47^\circ 30'$  (geschätzt).

Auch die Zusammensetzung der  $\beta$ -Modification entspricht der Zusammensetzung  $Te(OH)_6$ . Das zur Untersuchung dienende Material war reine Tellursäure in pseudotrigonalen Prismen, dargestellt von Hrn. A. Gutbier gelegentlich

seiner Atomgewichtsbestimmung des Tellurs, und gelangte durch die Güte des Herrn Prof. O. Fischer in Erlangen an das hiesige mineralogische Institut. Die daraus durch Umkrystallisiren gewonnenen messbaren Krystalle erwiesen sich optisch und krystallographisch vollkommen identisch mit den von Herrn Prof. Fischer übersandten Krystallen. Ebenso zeigt ein Vergleich mit den bisherigen Beobachtungen, dass die von den früheren Autoren und die hier beschriebenen Krystalle identisch sind. Also ist die Zusammensetzung der hier untersuchten Substanz  $Te(OH)_8$ , entsprechend der Zusammensetzung, die die früheren Autoren übereinstimmend für die krystallisirte Tellursäure fanden.

Was die Beziehung zwischen den beiden Modificationen betrifft, so konnte eine Umwandlung der monoklinen in die reguläre nicht beobachtet werden, selbst nicht beim Erwärmen auf ca.  $430^\circ$ . Auch die kubische Modification ist in trockenem Zustande sehr beständig; eine Umwandlung in die monokline Form wurde nur in der Lösung beobachtet. Lässt man einen Tropfen einer heissen Lösung von Tellursäure in conc.  $NO_3H$  auf dem Objectträger langsam abkühlen, so erhält man klare, scharf ausgebildete Oktaëder. Beim längeren Liegen zieht jedoch die Salpetersäure Feuchtigkeit an, und unter ihrem Einflusse zerfallen die Oktaëder allmählich in ein Aggregat doppeltbrechender Krystalle, die der  $\beta$ -Modification entsprechen.

Anmerkung. Dieser Fall bietet, in Gemeinschaft mit dem schon früher beschriebenen  $SiF_6(NH_4)_2$ <sup>1)</sup> hinsichtlich des Verhaltens der beiden Modificationen zwei Eigenthümlichkeiten, die mit physikalischer Isomerie nur schwer in Einklang zu bringen sind. Es ist dies der Umstand, dass unter bestimmten Bedingungen beide Formen in ein und derselben Lösung sich bilden und dass beide Formen anscheinend beliebig lange neben einander bestehen und nur bei Gegenwart von Lösungsmitteln sich umwandeln. Namentlich die erste Thatsache ist mit der vollständigen Analogie, die zwischen polymorpher Umwandlung und dem Uebergange fest-flüssig besteht, nur schwer in Einklang zu bringen und würde leichter dadurch sich erklären lassen, dass noch in der Lösung eine Polymerisirung des chemischen Moleküls eintritt, deren Reactionsverlauf, ganz entsprechend der Beobachtung, sich mit der Temperatur änderte. Ich glaube, es ist daher nicht unangebracht, bis auf weitere Untersuchungen Körper, die in den genannten Verbindungen ähnliches Verhalten ihrer verschiedenen Formen zeigen, nur mit Vorbehalt als physikalisch isomer zu bezeichnen.

#### 6. B. Gossmer (in München): Ueber zwei neue Doppelhalogenide.

##### Kupferjodür-Jodammonium $CuJ.NH_4J.H_2O$ .

In einer concentrirten Lösung von Jodammonium löst sich Kupferjodür in beträchtlicher Menge auf. Im Vacuum liefert diese Lösung schöne grosse Krystalle. Sie sind durch anhaftendes Jod stark braun gefärbt, werden jedoch beim Liegen im luftleeren Raume vollkommen klar und farblos. Die Krystalle scheiden in Berührung mit Wasser  $CuJ$  ab. Sie stellen ein Doppelsalz von der obigen Formel dar, wie die Analyse zeigt, und sind sehr beständig. Zwecks einer Analyse wurden die farblosen Krystalle gepulvert und das Pulver zwischen Filtrirpapier trocken gepresst. Die abgewogene Substanz wurde im geschlossenen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1903, 88, 147. Ich besitze schon seit drei Jahren kubische und hexagonale Krystalle von  $SiF_6(NH_4)_2$ , welche noch nicht die geringste Spur einer Umwandlung zeigen.

Gefässe mit Königswasser behandelt. Aus der klaren Lösung wurde das Kupfer mit  $\text{NaOH}$  gefällt und als  $\text{CuO}$  gewogen; das Filtrat wurde mit schwefliger Säure behandelt und die Jodwasserstoffsäure nach dem Versetzen mit überschüssigem Ammoniak als  $\text{AgJ}$  gefällt. Die Resultate sind folgende:

I.	0,6578 g Substanz gaben	0,4478 g $\text{CuO}$ ,
II.	0,5466 g - -	0,4219 g $\text{CuO}$ ,
III.	0,6121 g - -	0,4400 g $\text{CuO}$ ,
	0,6121 g - -	0,8149 g $\text{AgJ}$ .

Hieraus ergibt sich:

	I.	II.	III.	Ber. für $\text{CuJ.NH}_4\text{J.H}_2\text{O}$
$\text{Cu}$	47,95 %	47,94 %	48,10 %	47,98 %
$\text{J}$	—	—	71,95	71,84

Doppelsalze von  $\text{CuJ}$  mit  $\text{NH}_4\text{J}$  wurden beschrieben von Saglier<sup>1)</sup> und Wells<sup>2)</sup>. Saglier beschrieb ein Salz von der Formel  $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J.H}_2\text{O}$  in langen weissen Nadeln. Dasselbe zersetzt sich im Gegensatz zu der oben beschriebenen Verbindung, die sich als sehr beständig erweist, an der Luft sehr leicht unter Braunfärbung und Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{J}$ . Wells erhielt aus jodwasserstoffsaurer Lösung ein Salz von der Formel  $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$ . Ob diese beiden Salze vielleicht identisch sind, soll hier nicht entschieden werden. Jedenfalls entspricht die oben beschriebene Verbindung nach den Resultaten der Analyse und nach dem chemischen Verhalten keiner der beiden Substanzen und ist als ein neues Doppelsalz von  $\text{CuJ}$  mit  $\text{NH}_4\text{J}$  zu betrachten.

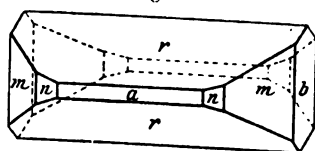
Die krystallographische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Rhombisch.

$$a : b : c = 1,2416 : 1 : 0,6546.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $n\{210\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ , selten  $q\{011\}$ .

Die Krystalle zeigen zweierlei Ausbildungsweisen: sie sind entweder dicke Tafeln mit vorherrschendem  $a$  und den Formen  $m$ ,  $r$ ,  $o$ , selten  $q$ , oder häufiger durch Vorherrschen von  $r$  prismatisch nach der  $b$ -Axe verlängert und zeigen dann noch  $m$ , untergeordnet  $a$ ,  $b$  und  $n$  (s. Fig. 4).



	Berechnet:	Beobachtet:
$m : b = (110) : (010)$	—	*38° 51'
$n : a = (210) : (100)$	34° 50'	31 49
$a : r = (100) : (101)$	—	*62 42
$a : o = (100) : (111)$	66 42	66 41
$r : m = (101) : (110)$	72 59½	72 59
$r : n = (101) : (210)$	66 40	66 42
$r : o = (101) : (111)$	30 4	30 10
$o : o = (111) : (111)$	99 54	99 47
$o : n = (111) : (210)$	52 37	52 43

Ohne deutliche Spaltbarkeit.

1) Compt. rend. 1887, 104, 4440.

2) Wells und Hurlburt, Zeitschr. anorg. Chemie 1895, 10, 459.

Farblose, lebhaft glänzende Krystalle.

Ebene der optischen Axen ist (001); Doppelbrechung und Dispersion stark;  $\rho < v$ ;  $b$  erste Mittellinie; positiv.  $2E = 55^\circ$  (geschätzt).

**Magnesium-Manganchlorür  $MnCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ .**

Aus gemischten Lösungen von Mangan- und Magnesiumchlorür, die zum Zwecke der Feststellung einer isomorphen Mischbarkeit einiger Hydrate der beiden Salze hergestellt wurden und überschüssiges  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  enthielten, schieden sich grosse, blassrothe Krystalle ab, die äusserlich schon von den bekannten Hydraten der beiden Salze sich unterschieden. Dieselben wurden einer Analyse unterworfen. Die Krystalle, die an der Luft rasch zerfliessen, wurden so gut wie möglich zwischen Filtrirpapier getrocknet, gepulvert und das Pulver wiederholt zwischen Filtrirpapier abgepresst. Die Analysenresultate sind:

I. a)	0,6289 g	Substanz	gaben	0,2618 g	$P_2O_7Mg_2$ ,
b)	0,6289 g	-	-	0,0913 g	$Mn_3O_4$ .
II. a)	0,6071 g	Substanz	gaben	0,2501 g	$P_2O_7Mg_2$ ,
b)	0,6071 g	-	-	0,0910 g	$Mn_3O_4$ ,
c)	0,6071 g	-	-	0,9684 g	$AgCl$ .

Der Gang der Analyse war folgender: Die schwach salpetersaure Lösung wurde mit  $NO_3Ag$  versetzt; das abgeschiedene  $AgCl$  wurde gewogen. Aus der Lösung wurde dann das überschüssige Silber mit  $HCl$  entfernt. Aus dem Filtrate wurde mit  $Br$  und  $NH_3$  das Mangan abgeschieden und im Filtrate von diesem Niederschlage in der gewöhnlichen Weise das Magnesium als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt.

Aus den Analysen berechnet sich:

I.	II.	Berechnet für $MnCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$
8,98% $Mg$	8,90% $Mg$	9,02% $Mg$
10,46% $Mn$	10,79% $Mn$	10,34% $Mn$
—	39,47% $Cl$	40,03% $Cl$ .

Der Chlorgehalt ist hiernach etwas zu niedrig gefunden; es erklärt sich dies jedoch daraus, dass das Salz nicht vollkommen wasserfrei zu erhalten ist infolge seines sehr hygroskopischen Charakters.

Spec. Gew. 1,802 Gossner.

Krystallform: Hexagonal.  $a : c = 1 : 1,1649$ .

Beobachtete Formen:  $c\{0001\}$ ,  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $o\{10\bar{1}1\}$ ,  $n\{11\bar{2}0\}$ ,  $x\{10\bar{1}2\}$ .

Die Krystalle sind entweder kurze, dicke Prismen oder Tafeln mit  $m$ ,  $o$  und  $c$ ; Fig. 2 zeigt die gewöhnliche Ausbildungsweise; die Formen  $n$  und  $x$  sind weniger häufig; auch  $c$  fehlt manchmal und dann sind meist drei  $o$ -Flächen vorherrschend, so dass die Endigung rhomboëdrisch erscheint. Wegen der grossen Zerfliesslichkeit wurden die Messungen nach der Methode von Liebisch vorgenommen und gaben dabei ziemlich gute Resultate.

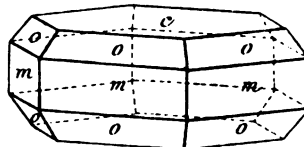
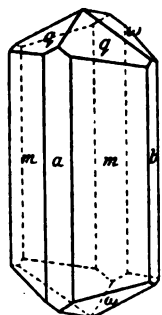


Fig. 2.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : o = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}1) =$	—	$*36^\circ 47'$
$m : x = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}2) =$	$56^\circ 5'$	$56^\circ 11'$

Spaltbarkeit nach (0001).

Farbe blassroth; Doppelbrechung nicht sehr stark; positiv.

7. B. Gossner (in München): Krystallform des Pentabromäthan  $C_2HBr_5$ .

Spec. Gew. 3,312 Gossner (mit dem Muthmannschen Pyknometer bestimmt).

Dargestellt nach Bourgoin (Bull. soc. chim. 23, 173) durch Einwirken von Brom auf Acetylentetrabromid.

Krystalle aus Alkohol.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,8353 : 1 : 0,5655; \beta = 111^\circ 5'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $q\{10\bar{1}\}$ .

Prismatische Krystalle mit kleinen Endflächen;  $q$  sehr selten und ganz untergeordnet an Krystallen aus Ligroin. Beistehende Figur zeigt alle Formen mit Ausnahme von  $q$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*75° 52'
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	55° 36'	55 35
$\omega : \omega = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	—	*56 18
$m : \omega = (110) : (11\bar{1}) =$	—	*59 6
$m : q = (110) : (011) =$	57 28	57 27
$m : q = (\bar{1}10) : (011) =$	89 58	89 59
$a : \omega = (100) : (11\bar{1}) =$	73 32	73 32
$q : \omega = (011) : (\bar{1}11) =$	35 1	35 1
$q : q = (011) : (\bar{1}01) =$	47 13	47 9

Ohne deutliche Spaltbarkeit.

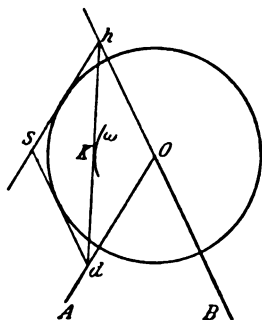
Farblose, lebhaft glänzende Krystalle. Ebene der optischen Axen  $\perp (010)$ ; eine Mittellinie bildet mit der  $c$ -Axe nach vorn einen Winkel von ca.  $37^\circ$ .

Topische Axen:  $\chi = 5,5107$ ,  $\psi = 6,5973$ ,  $\omega = 3,7308$ .

Mol.-Vol. 126,46.

## 8. H. Hilton (in Oxford): Notiz über den Satz von Viola.

Der folgende geometrische Beweis für den von Hrn. Viola in dieser Zeitschrift 1903, 87, 362 aufgestellten Satz mag von Interesse sein.



Es sei die Zeichnungsebene senkrecht zu der Kante des Prismas und schneide dessen Flächen in  $OA$  und  $OB$ . Durch irgend einen Punkt  $S$  werden zwei Tangentialebenen an den rechtwinkligen Kreiscylinder gelegt, welcher die Wellenfläche in Luft umhüllt und dessen Axe die Kante des Prismas ist. Wenn diese beiden Ebenen, welche die Prismenflächen in den Geraden  $d$  und  $h$  berühren, einander unter einem constanten Winkel schneiden, so gehört die Umhüllende der durch  $d$  und  $h$  gelegten Ebene einer Familie ( $f$ ) von rechtwinklig-elliptischen Cylindern an, deren Hauptaxen die Prismenaxe und der innere und äussere Bisector des Prismenwinkels  $AOB$  sind. Dies kann bewiesen werden einerseits

durch Betrachtung der Anzahl von Tangentialebenen, welche von irgend einem Punkte auf einer der Prismenflächen an die Umhüllende gezogen werden kann,

oder andererseits analytisch. Nun soll (unter Aufgabe der Bedingung, dass die Ebenen  $Sd$  und  $Sh$  einander unter einem constanten Winkel schneiden) angenommen werden, dass die Ebene durch  $d$  und  $h$  diejenige Wellenfläche ( $\omega$ ) des Prismas, deren Centrum in  $O$  ist, im Punkte  $K$  berühre. Dann wird eine ebene Wellenfront, welche vor dem Eintritte parallel  $Sd$  ist, während ihrer Fortpflanzung durch das Prisma parallel  $dh$  und nach dem Austritte parallel  $Sh$  sein. Wenn eine solche Welle die Minimal- (oder Maximal-) Ablenkung erfährt, so wird  $hd$  eine Oberfläche von der Familie  $f$  im Punkte  $K$  berühren. Wenn ausserdem Ein- und Austrittswinkel gleich sind, so ist der Winkel zwischen  $Od$  und  $Sd$  gleich dem Winkel zwischen  $Oh$  und  $Sh$ , und daher ist  $hd$  offenbar senkrecht zu dem äusseren Bisector des Winkels  $AOB$ . Die Ebene  $hd$  muss daher eine Oberfläche von der Familie  $f$  in einer Geraden berühren, welche den äusseren Bisector des Winkels  $AOB$  trifft. In Folge dessen liegt  $OK$  in einer Ebene, welche senkrecht zu dem inneren Bisector des Winkels  $AOB$  steht. Wenn  $OK$  in der Zeichnungsebene liegt, so ist es der äussere Bisector des Winkels  $AOB$ : es ist senkrecht zu der durch  $K$  gelegten Tangentialebene an  $\omega$ , und deshalb liegt in diesem Falle der äussere Bisector in einer Symmetrieebene von  $\omega$ . Wenn dagegen  $OK$  nicht in der Zeichnungsebene liegt, so ist die Ebene durch  $OK$  und durch die Normale von  $O$  auf die dem Strahl  $OK$  entsprechende Wellenfront  $hd$  senkrecht zu dem inneren Bisector des Winkels  $AOB$ : folglich ist dieser innere Bisector die Polarisationsrichtung der Wellenfront  $hd$  und damit der Viola'sche Satz bewiesen.

**9. E. Billows (in Padua): Ueber die optischen Eigenschaften des Acenaphten  $C_{10}H_6(H_2C.CH_2)$  und des Acenaphtylen  $C_{10}H_6(HC.CH)$  und über die Krystallform einer dem Hypnal analogen organischen Substanz  $C_{15}H_{19}N_2Cl_3O_3$ .**

In Rücksicht auf die die beiden ersten Körper betreffende Anmerkung diese Zeitschr. 37, 397 habe ich meine Bestimmungen wiederholt und fand:

Acenaphten. Doppelbr. positiv, 1. Mittellinie Axe  $b$ .

Ein Prisma, gebildet von  $(110)$  und  $(\bar{1}10)$ , brech. Winkel  $= 61^\circ 12'$ , gab für den  $\parallel b$  schwingenden Strahl:  $\delta = 49^\circ 55'$ , daraus  $\gamma = 1,6201$ , für den  $c$  schwingenden:  $\delta = 30^\circ 14'$ , daraus  $\alpha = 1,4065$ . Aus  $2E = 115^\circ 40'$ ,  $\alpha$  und  $\gamma$  ergibt sich:  $\beta = 1,4678$  und  $2V = 70^\circ 26'$ . Alles für  $Na$ -Licht.

Acenaphtylen. Doppelbr. positiv, 1. Mittellinie Axe  $b$ .

Ein ebenso orientirtes Prisma (brechender Winkel  $= 61^\circ 7'$ ) gab die Ablenkungen  $\delta_1 = 49^\circ 30'$ ,  $\delta_2 = 29^\circ 47'$ ; daraus folgt  $\gamma = 1,6172$ ,  $\alpha = 1,4017$ . Beobachtet wurde ferner  $2E = 114^\circ 46'$  und berechnet:  $\beta = 1,4634$ ,  $2V = 70^\circ 16'$  ( $Na$ -Licht).

In Rücksicht auf die den dritten Körper betreffende Anmerk. diese Zeitschr. 37, 400 wurden Berechnung und Beobachtung wiederholt und die dort angegebenen Elemente, sowie die fünf Fundamentalwinkel richtig befunden, dagegen in den übrigen Winkeln eine Reihe von Druckfehlern nachgewiesen. Die folgende Tabelle enthält die corrigirten Werthe:

	Beobachtet:	$n$	Berechnet:
$(100):(\bar{2}\bar{1}0) =$	$26^\circ 52'$	7	$27^\circ 22\frac{1}{2}'$
$(001):(\bar{2}\bar{1}0)$	$56\ 24$	7	$56\ 4$
$(001):(\bar{2}01)$	$68\ 38$	5	$68\ 47$
$(0\bar{1}0):(\bar{2}01)$	$67\ 20$	5	$67\ 18$
$(001):(\bar{2}11)$	$51\ 45$	6	$51\ 43$

	Beobachtet:	<i>n</i>	Berechnet:
(010):(211) =	78° 59'	6	79° 10'
(201):(211)	33 10	3	33 33
(201):(011)	53 8	4	52 43
(100):(011)	75 50	7	74 18
(201):(210)	63 25	2	63 49
(201):(110)	79 7	3	78 55
(011):(210)	116 45	3	116 32
(100):(211)	98 25	5	98 4½
(001):(110)	72 30	5	72 49
(100):(021)	95 15	4	95 26
(021):(211)	67 58	4	67 57½
(210):(021)	76 51	4	76 5
(010):(021)	55 40	4	54 41
(021):(201)	48 40	4	48 35½

Anmerk. Die Richtigkeit der Elemente und der fünf Fundamentalwinkel wurde auch durch eine auf meinen Wunsch ausgeführte und durch eine Penfield'sche Projection controlirte Berechnung von Herrn Lutschitzky in München bestätigt.

P. Groth.

**10. A. J. Moses und A. F. Rogers (in New York): Nachtrag zu dem Aufsätze „Formeln und graphische Methoden zur Bestimmung von Kristallen u. s. w.“ (diese Zeitschr. 38, 209).**

Durch ein Versehen ist in der citirten Abhandlung der folgende Abschnitt beim Druck weggeblieben; derselbe ist am Ende von S. 214 anzufügen.

b) Bestimmung von  $\frac{k}{l}$ .

Wie im tetragonalen Systeme (Fig. 43), indem für (011) und (0kl) eingesetzt wird (011) und (0khl), s. Fig. 44.

c) Bestimmung von  $\frac{h}{l}$ .

Wie im tetragonalen Systeme (Fig. 43), indem für (101) und (h0l) eingesetzt wird (101) und (h0hl).

## 2. Berechnung der Axenelemente.

$$\begin{aligned} c &= 0,86602 \frac{l}{h} \tan \varphi^{h0\bar{h}l} = \frac{l}{2h} \tan \varphi^{h.h.2\bar{h}.l} \\ &= \frac{l}{i} \tan \varphi^{hk\bar{i}l} \cos(30^\circ - \varphi^{hk\bar{i}l}). \end{aligned}$$

Oder, wenn in Fig. 43 das  $\varphi$  von (1121) benutzt wird, ist  $c = A'T''$ , und wenn das  $\varphi$  von (1011) benutzt wird, ist  $c = A'T'' \cdot 0,866$ .

## 3. Berechnung der Coordinatenwinkel.

$$\begin{aligned} hki0 \quad \tan \varphi &= \sqrt{3} \frac{k}{k+2h} & \varphi &= 90^\circ \\ h0hl \quad \varphi &= 0^\circ & \tan \varphi &= 1,1547 \frac{h}{l} c \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 h.h.\bar{2}h.l \quad \varphi &= 30^\circ & \text{tang } \varphi &= 2 \frac{h}{l} c \\
 h.k\bar{i}l \quad \text{tang } \varphi &= \sqrt{3} \frac{k}{k+2h} & \text{tang } \varphi &= \frac{i}{l} \cos(30^\circ - \varphi)
 \end{aligned}$$

**11. F. Haug (in Stuttgart): Notiz zu dem Aufsatz von C. Lippitsch, Stereometrie der einfachen isoaxialen Formen des regulären Systems.**

Hier werden die Formeln für Rauminhalt und Oberfläche der holoëdrischen Formen des regulären Systems (und des Pentagondodekaëders) mit Zugrundelegung der Parameterverhältnisse berechnet. Mehr symmetrische Formeln habe ich im Programm des Gymnasiums Rottweil 1887 (referirt in dieser Zeitschr. 14, 504) mit den jetzt allgemein benutzten reciproken Axenabschnitten (Indices) erhalten. Hier hat sich gezeigt, dass man mit der den Krystallographen geläufigen Anwendung der Elemente der analytischen Geometrie viel rascher zum Ziele gelangt, als wenn man wie Lippitsch mit sphärischer Trigonometrie operirt. Meine Formeln gehen in die seinigen über durch die Substitution

$$\frac{h}{k} = m, \quad \frac{h}{l} = n.$$

Im Einzelnen ist zu bemerken:

Für die Oberfläche des Hexakisoktaëders erhalte ich

$$O_{ho} = \frac{24h\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{(h+k)(h+k+l)} a^2 = \frac{24a^2m}{m+1} \cdot \frac{\sqrt{m^2n^2+m^2+n^2}}{m+nm+n}.$$

Es ist Lippitsch entgangen, dass seine  $\sqrt{x}$  durch  $m+1$  ohne Rest dividirbar ist:

$$\begin{aligned}
 \frac{\sqrt{x}}{m+1} &= \sqrt{(m^4+m^4n^2+2m^3n^2+2m^2n^2+m^2+2mn^2+n^2):(m^2+2m+1)} \\
 &= \sqrt{m^2+m^2n^2+n^2},
 \end{aligned}$$

womit seine Formel in die meinige übergeführt ist.

Beim Pyramidenwürfel ( $n = \infty$ ) wird

$$O_{py} = \frac{24a^2m}{m+1} \cdot \frac{\sqrt{m^2+1}}{m+1},$$

so dass die S. 244 erwähnte Unbestimmtheit gehoben ist.

Beim Volumen des Pentagondodekaëders hat Lippitsch übersehen, dass

$$\frac{2(n^3+1,5n^2-0,5)}{(n+1)^2} = 2n-1$$

und somit

$$V_\pi = \frac{4(2n-1)}{n+1} a^3,$$

welche Formel für  $n = 1$  statt in  $3a^3$  (Druckfehler) in  $2a^3$  übergeht.

Zur vollständigen Lösung der Aufgabe gehört noch die Berechnung aller hemiëdrischen und tetartoëdrischen Formen, sowie die Bestimmung der Formen von kleinster Oberfläche bei gegebenem Inhalte. Eine kleine Ergänzung zu dem angeführten Programme findet sich in den Mittheilungen des mat.-nat. Vereins in Württemberg, Juli 1904 (s. unter den folgenden »Auszügen« Nr. 5 S. 512).

## XX. Auszüge.

---

**1. E. Döll (in Wien): Kämmererit nach Strahlstein, Gymnit nach Talk, Serpentin nach Talk und Talk nach Kämmererit; vier neue Pseudomorphosen** (Verh. k. k. geolog. R.-Anst., Wien 1904, 397—399).

Die neuen Pseudomorphosen fanden sich im Dunit von Kraubat in Steiermark. 1) Auf Klüften dieses Gesteines sind radialstengeligem Strahlstein, der als Umwandlungsproduct des Dunites erscheint, oft || den Spaltungsflächen grosse Kämmereritblättchen eingewachsen, die jenen zuweilen völlig ersetzen. 2) Gelblichbrauner Gymnit in einer Kluft enthält Talkblättchen, die nach der Art ihrer Vertheilung ursprünglich an den Kluftwänden gesessen zu sein scheinen, dann von dem eindringenden Gymnit abgebrochen und umschlossen wurden. Ein Theil derselben ist oberflächlich oder total zu Gymnit geworden, dessen Querbruch noch die feinblättrige Structur des Talkes zeigt. 3) Grossblättriger, grünlichweisser Talk, der in Form eines starken Bandes schwärzlichgrünen Serpentin durchzieht, hat an einzelnen Blättchen Serpentinhärte und ist an anderen Stellen ganz zu Pikrolith geworden, der sich || zu den angrenzenden Talkblättern spalten lässt. An einem anderen Stücke sitzt in einer Kluft in unfrischem Dunit grossblättriger weisser Talk; grössere Partien desselben, ganz abgesehen von einzelnen Blättchen mit Serpentinüberzug, sind zu matt graubraunem Serpentin geworden, der noch Talkstructur aufweist. 4) Feinblättriger bis dichter, gelblichgrauer Talk zeigt öfters nicht nur die Umrisse ursprünglicher grosser Kämmereritblätter, sondern auch noch Reste dieses Mineralen, die matt geworden sind und vom Rande her in Talk übergehen.

Ref.: E. Döll.

**2. R. Canaval (in Klagenfurt): Bemerkungen über das Kiesvorkommen von Lading** (Jahrb. d. naturhistor. Mus. von Kärnten, 1904, 26, 4—9).

Ausgebleichter Biotit im granat- und graphithaltigen Gneiss von Lading enthält dünne, oft sagenitartig verwobene Rutilnadelchen, die dem frischen Minerale fehlen. Der Graphit bildet schwarze, bis 3 mm messende Schüppchen mit Metallglanz. Honiggelber Rutil ist ein sehr häufiger primärer Gemengtheil neben secundären Rutilnadelchen. Pyritmassen, welche selten Krystallflächen erkennen lassen, schliessen makroskopischen Granat und Quarz ein. Die löcherige Structur der Kiese wird auf Einschlüsse zurückgeführt, die durch saure Vitriollösungen zersetzt und später ausgelaugt wurden. Mehrere Proben enthielten bis 24,3% Cu, etwas Ni und Zn, Spuren von Pb, As, Co. Ein grau- bis spangrünes Silicat zeigt in den reinsten Partien flachmuscheligen Bruch, matten Glanz und Austrocknungsspalten. Es ist mit dem Gneiss, durch

dessen Zersetzung es entstand, durch deutliche Uebergänge verbunden, von denen mikroskopische Präparate nach längerem Einlegen in Wasser in Glycerin-Gelatine eingebettet untersucht wurden. Dadurch behält das Silicat seine Pellucidität. Die trübe, licht- bis blaugrüne Masse enthält Quarz und erscheint durch Graphit und opaken Staub bräunlichgrün. Letzterer wird in gröberen Anhäufungen als thonhaltiges Ferrihydroxyd erkannt. Mitunter ist auch Plagioklas und farbloser Glimmer eingeschlossen, bisweilen Titanit und Rutil. Die reine Substanz ist wasserhaltiges, durch *Cu* grün gefärbtes *Al*-Silicat. — Malachit, von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  begleitet, bildet dünne radialfaserige Krusten auf Klüften zersetzten Gneisses, der mit jenem Silicat verbunden ist. Daneben wird mitunter Cuprit beobachtet. Die Bildung des Silicates hat im eisernen Hut der Kieslagerstätte stattgefunden, vermuthlich unter dem Einflusse saurer Vitriolwässer, die je nach ihrer Concentration recht kräftig wirken können. Der Titanit stammt anscheinend aus dem Kieslager und findet sich nur in dessen nächster Umgebung.

Ref.: E. Düll.

**3. R. Canaval (in Klagenfurt): Das Erzvorkommen am Kulmburg bei St. Veit an der Glan (Carinthia II. 1901, 6, 192—199).**

Im Seebichler Bruche treten streifenweise Pyrit und Pyrrhotin neben Magnetit auf in einem Kalklager, an dessen Basis Magnetit führende quarzige Straten mit Glimmerschiefern wechsellagern. Grüne Schieferproben von dort zeigen makroskopisch Pyrit {100}, Calcit und Titanit. — Westlich von Pupitsch enthält eine 2 m mächtige Lagerstätte von Ankerit und Siderit Quarz mit Blende und Galenit, den spärlich Pyrit, Pyrrhotin und Chalkopyrit begleiten, vereinzelt auch Fuchsit. Der braune, grobblättrige, *Cd*-haltige Sphalerit ist mit Galenit verwachsen und liefert braune, *Mn*-haltige Eisenhydroxyde, die durch erdigen Greenockit bisweilen gelblich gefärbt sind. Das Bleierz ist ziemlich silberreich, das Zinkerz ist arm daran und zeigt Gold nur in Spuren. Benachbarte Kalkbänke führen gleichfalls braune Blende und Galenit. Dasselbst sind Klüfte in den Erzlagern und im begleitenden Kalk zum Theil mit grobspäthigem weissen Calcit erfüllt. Auf Halden findet sich blättriger Baryt, von Eisenrahm begleitet. Eine vereinzelte Kluftfüllung besteht aus zersetztem Biotit, Quarz, Rutil, Eisenoxyden mit Galenit, frischem und zersetztem Sphalerit, Turmalin und ganz wenig Eisenglanz und Calcit. Vom Rutil zeigen Zwillinge unter dem Mikroskop die gewöhnlichsten Formen; büschelig aggregirte Nadelchen davon liegen im Biotit; sonst bildet er grössere röthlichbraune Körnchen und Kryställchen. — Sehr kleine Cerussitkrystalle sind Zersetzungsproducte des Galenites. — Die ockerigen Eisenhydroxyde entstammen vermuthlich in der Hauptsache dem Sphalerit und werden stets von winzigen schneeweissen Zinkblüthe-Knöllchen begleitet.

Das Erzvorkommen vom Kulmburg bildet mit dem des Umberges und von Moosburg, sowie dem in der Krems bei Gmünd, den Typus »Erzvorkommen im Facieswechsel«, der manche Analogien mit der Erzlagerstätte vom Schneeberg in Tirol zeigt. Alle diese Erzdepots sind wahrscheinlich durch Verdrängung von Kalkablagerungen entstanden.

Ref.: E. Düll.

**4. K. Futterer (in Karlsruhe): Beobachtungen am Else des Feldberges im Schwarzwalde im Winter 1901 (Verhandl. d. naturwiss. Vereins zu Karlsruhe 1901, 14, 1—89).**

**Derselbe: Ueber die Structur der Eiszapfen** (Ber. über d. 34. Versamml. d. oberrhein. geolog. Ver. in Diedenhofen, April 1904, 4—4).

Abnorme Witterungsverhältnisse führten im Januar 1904 in höher gelegenen Theilen des südlichen Schwarzwaldes zu ungewöhnlichen Krystallisationen des atmosphärischen Wassers und zur Bildung eigenartiger Eiszapfen.

Atmosphärische Eiskrystalle, durch eine Art von Sublimation anscheinend bei nicht besonders niedriger Temperatur entstanden, bildeten bis 3 cm im Durchmesser grosse zierliche Rosetten aus sechsseitigen klaren Blättern, die selbst wieder aus kleineren Täfelchen aufgebaut waren. Diese Individuen zeigten die an Schneebälkchen und Sternen allgemein beobachtete optische Orientirung. Weniger häufig waren hohle, vierseitig-prismatische Säulchen ohne Endflächen, von 1—1,5 mm Länge, scheinbar tetragonale Formen. Die Rosetten fanden sich ganz allgemein da, wo directe Sonnenwirkung ganz ausgeschlossen und woselbst die Luftbewegung auch an ungeschützten Stellen längere Zeit hindurch sehr gering gewesen war; am schönsten auf irgend welcher vegetabilischen Unterlage, z. B. vorzugsweise auf moosigen und flechtenbewachsenen Kanten von Gesteinsklippen, wie auf glattem Fels. Wo oberflächliche Schmelzung und Wiedergefrieren stattgefunden hatte, war der Schnee immer glasig, versintert, porös und oft körnig wie Firneis.

Von Eiszapfen fand sich die eine Art, weisses, milchiges Eis, reich an Luftbläschen, immer da, wo reichlich fliessendes schäumendes Wasser kaskadenartige Eisbildung veranlasst hatte.

Die anderen, mehr isolirten und nie so mächtigen Zapfen, aus spärlich fliessendem ganz reinem Schmelzwasser der Schneedecken hervorgegangen, waren wasserklar und durchsichtig, oberflächlich bisweilen mit zelliger Felder- und Wabenstructur, die sich häufig auch am Deckeneis der Felsen und an dünnen Eiskrusten über Grasdecken fand, am schönsten da, wo in höheren Lagen an nicht besonnten Stellen relativ warme und trockene Luftströmungen gewirkt hatten. Manche Zapfen blieben ganz klar, ohne Feldertheilung, besonders solche, die durch Klüfte getrenntes Deckeis verbanden.

Die Ausbildung der einzelnen Eiskörner und die Kornstructur der Zapfen ist von der Temperatur und Art der Zufuhr von Schmelzwasser, von der Schnelligkeit der Abkühlung, von der Tropfengestalt etc. abhängig. Wo breite, fast ebene Oberflächen (mit grossem Krümmungsradius) vorliegen, wiegt eine horizontal-tafelige, seitlich auskeilende Körnerform vor, einzelne Individuen sind bis 7 cm lang und 5—8 mm breit. Nach den Stellen stärkerer Oberflächenkrümmung hin wird die Structur ausgeprägter körnig, das Einzelindividuum (Korn) kleiner. Linsenförmige Körner bilden einen Uebergang. Den zum äusseren Umfange meist excentrisch gelegenen Krystallisationsmittelpunkt des Zapfenquerschnittes bezeichnen im Allgemeinen kugelförmige Luftblasen. Weiter abseits gelegene meist concentrisch zonar angeordnete Poren sind oval, die lange Axe oft radial gestellt. Diese oft schon von aussen sichtbaren Luftblasen stehen im Zusammenhange mit der Anordnung der einzelnen Körner, sind bedeutend kleiner als die centralen Luftblasen und liegen sowohl in den Eiskörnern, als besonders an deren Grenzen. Die Porenzonen erscheinen im Querschnitte als Ringe, im Längsschnitte als Cylinder oder spitze Kegel. Die centralen Körner sind klein und liegen regellos zwischen den grossen centralen Blasen und der innersten Porenzone; ausserhalb der letzteren lässt sich schon eine gewisse radiale Orientirung und Streckung, letztere meist bis zur nächsten Porenzone, erkennen. Diese Erscheinung zeigt sich progressiv bis zur äussersten Porenzone, von der

aus sich unregelmässig prismatische Körner bis an die Zapfenperipherie in wechselnder, selten radialer optischer Orientirung erstrecken. Fünf bis sechs, bei ganz grossen Zapfen auch mehr Körnerzonen schliessen sich derart aneinander. Innere Spannungen waren durch das optische Verhalten nicht angezeigt. Die Capillarspalten zwischen den Körnern sind bei circa  $0^{\circ}$  C. gut sichtbar.

Manche Zapfen sind so breit und dünn, dass einzelne Stücke wie in ruhigem Wasser gebildetes Deckeis aussehen, doch schliessen sie sich im Wesentlichen dem Structurtypus der gewöhnlichen Zapfenform an.

Oefters waren die Tyndall'schen Schmelzfiguren als kleine mikroskopische Bläschen erkennbar, in jedem Korn in  $\parallel$  Reihen geordnet, stets verschieden gelagert in benachbarten Körnern. Prismatische Körner hatten meist fünf- oder sechseitigen Querschnitt. Die äusseren Winkel waren  $55^{\circ}$ — $75^{\circ}$ . Im Querschnitt der Zapfen erscheinen die Körner meist lamellar gestreckt, im Zapfenlängsschnitt mehr isometrisch; die Begrenzungsflächen sind meist schwach gebogen, in den äusseren radialen Prismen oft auch geradlinig. Beim beginnenden Schmelzen bilden sich den Intercellularräumen der Pflanzengewebe ähnliche polyedrische, mit Wasser gefüllte Zwischenräume. Die Wirkung des Schmelzwassers ist intensiver als diejenige gleichwarmer Luft.

Die Luftblasen sind bei grosser Kälte in frischem Zapfeneise alle primär, soweit sie in der Axe und um dieselbe in concentrischen Zonen liegen, die nicht mit Körnergrenzen zusammenfallen. Solche Blasen sind mit dem sie umgebenden Eise gebildet und wurden aus dem krystallisirenden Schmelzwasser ausgeschieden. Wenn sich bei oberflächlicher Anschmelzung die Capillarspalten zwischen den Körnern zu Rissen erweitern, dringen Luftblasen ein, oder auch es wird die Luft der dichten Blasenzone erwärmt, schmilzt das Eis über ihr und rückt nach oben, bis sich viele solcher Blasen vereinigt haben und verticale oder horizontale runde Kanäle bilden. Verf. erklärt schliesslich das Wachsthum der Zapfen auf folgende Weise. Die mittlere axiale Porenzone setzt sich in allen Wachsthumstadien aus Luftbläschen zusammen, die, von dem am unteren convexen Ende befindlichen Schmelzwasser beim Gefrieren ausgeschieden, nach oben nicht entweichen können. Um die isometrischen centralen Körner schliesst sich der nächste Wachsthumring mit schon radialer Structur an. Während der Wachsthumunterbrechungen durch das Wegbleiben von Schmelzwasser erzeugte eine geringe oberflächliche Schmelzwirkung kleine Vertiefungen an den Grenzen der Körner, Luft und Staub setzten sich ein, die bei wiederbeginnendem Wachsthum umschlossen wurden. Sie bildeten die Porenzone, mit welcher der zweite Wachsthumring beginnt. Während des Wachstums werden an den Seitenflächen keine Luftporen eingeschlossen. Das wiederholt sich mit gewissen Modificationen. Auf die grösser gewordenen Zapfen kommt mehr Schneewasser, die weiter nach aussen gelegenen Wachsthumringe werden dicker. Die Orientirung der Individuen in jeder neuen Phase ist von der in der vorausgehenden ganz unabhängig. Die neuen, regellos orientirten Körner können aber in Folge von Mangel an seitwärts verfügbaren Raume nur nach aussen im radialen Sinne wachsen. Die Schmelzung in der Nähe von  $0^{\circ}$  C. setzt auf der Oberfläche zuerst an den Grenzen der Individuen ein, vertieft diese Capillaren zu Rillen, welche dann die Feldertheilung deutlich hervortreten lassen, besonders rasch längs der Porenzonen. Nur kurze Zeit vom Beginne der Abschmelzung an ist die Structur dieser Eisgebilde makroskopisch sichtbar.

Verf. bringt zahlreiche Literaturangaben.

Ref.: E. Düll.

**5. F. Haag** (in Tübingen): **Hexakisoktaëder von kleinster Oberfläche bei gegebenem Inhalte** (Math.-nat. Mitth., Stuttgart 1904, 85).

Aus den vom Verf. (siehe Zeitschr. 14, 504) gegebenen Formeln für Inhalt und Oberfläche eines Hexakisoktaëders wird die Function abgeleitet, welche der Oberfläche des Hexakisoktaëders vom Inhalte 1 entspricht und deren Minimum bestimmt. Durch rationale Werthe von  $h$ ,  $k$ ,  $l$  kann dieses nur angenähert ausgedrückt werden, also giebt es unter den krystallographischen Formen keinen 48-Flächner, der bei gegebenem Inhalte eine kleinste Oberfläche besitzt.

Ref.: P. Groth.

**6. V. von Lang** (in Wien): **Krystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen** (Monatshefte f. Chem. Wien 1904, 22. — Sitzungsber. d. math.-nat. Kl. d. k. Akad. d. Wiss., Wien 1904, 110, IIb).

**4.3.5-Chlorphenylendiamin**  $C_6H_3Cl^{(1)}(NH_2)_2^{3,5}$ . Dargest. von Cohn, Mon. 22, 449. Sitz. W. Ak. 110 (IIb), 49. Schm.  $105^0-106^0$ . Rhomb. Comb.: {110} {011}.

$$a : b : c = 0,7145 : 1 : 0,4709.$$

**o-p-Dinitrodiphenylamin**carbonsäure . Dargest.

v. Cohn, Mon. 22, 390. Sitz. W. Ak. 110 (IIb), 303. Schm.  $244^0$ . Monoklin.

$$a : b : c = 1,9337 : 1 : 1,9227; \beta = 107^0 47'.$$

Comb.: {001} {103} {104} {110} {279}.

**Dinitrochlortoluol**  $C_6H_2.CH_3^{(1)}.(NO_2)_2^{(2,3)}.Cl^{(6)}$ . Dargest. von Cohn, Mon. 22, 476. Sitz. W. Ak. 110 (IIb), 394. Schm.  $106^0$ . Rhombisch.

$$a : b : c = 0,667 : 1 : 1,045.$$

Dünne Nadeln {110} oder Tafeln {010} mit {110}, {001}, {011}.

Hydrochinondiäthyläther (? nicht analysirt).

Dargest. von Brezina, Monatshefte 22, 597. Sitz. W. Ak. 110 (IIb), 554. Schm.  $68^0-70^0$ . Monoklin.

$$a : b : c = 0,9374 : 1 : 1,2493; \beta = 109^0 52'.$$

Tafeln {001} mit {110}, {010}, {111}.

**Triphenylcarbinoläther**  $(C_6H_5)_3C.OC_2H_5$ .

Dargest. von Herzig und Wengraf, Mon. 22, 644. Sitz. W. Ak. 110 (IIb), 528.

Krystalle aus Aether. Monoklin.

$$a : b : c = 0,6257 : 1 : 0,5056; \beta = 120^0 41'.$$

Gypsähnliche oder nach {001} tafelförmige Comb. {001} {010} {110} {011}.

**p-Phenylendicarbylamin**  $C_6H_4N_2$ .

Dargest. von Kaufler, Mon. 22, 1075. Sitz. W. Ak. 110 (IIb), 944.

Zersetzungsp.:  $140^0$ . Krystalle aus Benzol. Triklin (?).

$$a : b : c = 0,8489 : 0,9574 : 1.$$

$$\alpha = 87^{\circ} 42', \beta = 105^{\circ} 15', \gamma = 107^{\circ} 38'.$$

Comb.: {101} {010} {110}. Spaltb. {001} vollkommen.

Ref.: P. Groth.

7. A. Pelikan und Zemlitschka (in Prag): Krystallform des Chinolinsäuremethylbetsäin  $CO_2H \cdot C_6H_5N(CH_3) < \begin{smallmatrix} CO \\ | \\ O \end{smallmatrix} + H_2O$  (Mon. Chem. 1901, 22, 366. Sitz. W. Ak. 110 (IIb), 284).

Dargest. von Kirpal. Zersetzungsp.  $151^{\circ}$ . Monoklin.

$$a : b : c = 0,556 : 1 : 2,019; \beta = 105^{\circ} 2'.$$

Tafeln {001}, begrenzt von {122} und untergeordnet {110} {100} {010}.

$$\begin{array}{ll} (122) : (010) & = 45^{\circ} 32' \\ (122) : (001) & 69 \ 42 \\ (110) : (010) & 64 \ 36 \\ (110) : (001) & 77 \ 22 \end{array}$$

Spaltb. {110}. Ebene der opt. Axen (010).

Ref.: P. Groth.

8. A. Bartalini (in Ferrara): Ueber die Alaune des Rhodiums (aus: A. Piccini und L. Marino, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1901, 27, 62—70).

Rhodiumcäsiumalaun  $(SO_4)_2RhCs \cdot 12H_2O$ .

{111}, untergeordnet {110}, {100}. Honiggelb. Keine Spaltbarkeit.  $n = 1,5063$  roth,  $1,5077$  gelb,  $1,5412$  grün,  $1,5484$  violett.

Rhodiumrubidiumalaun  $(SO_4)_2RhRb \cdot 12H_2O$ .

Honiggelbe Oktaëder. Keine Spaltbarkeit.  $n = 1,4977$ — $1,4997$  roth,  $1,5004$ — $1,5023$  gelb,  $1,5036$ — $1,5056$  grün,  $1,5098$  violett.

Rhodiumkaliumalaun  $(SO_4)_2RhK \cdot 12H_2O$ .

Braungelbe Oktaëder ohne Spaltbarkeit.

Rhodiumammoniumalaun  $(SO_4)_2Rh(NH_4) \cdot 12H_2O$ .

{111} mit {110} und Spuren von {100}. Orangegelb. Keine Spaltbarkeit.  $n = 1,5073$  roth,  $1,5103$  gelb,  $1,5450$  grün.

Rhodiumthalliumalaun  $(SO_4)_2RhTl \cdot 12H_2O$ .

{111}, selten mit {110}. Honiggelb. Keine Spaltbarkeit.  $n = 1,546$  roth,  $1,548$  gelb,  $1,549$  grün, approx.

Ref.: P. Groth.

9. K. A. Hofmann und W. Heidepriem (in München): Eine Bröggerit-analyse (Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 914—915).

Schön krystallisierte Stücke von Raade bei Moss in Norwegen ergaben: Spec. Gew. 9,06. Härte  $5\frac{1}{2}$ .

	I.	II.
Urandioxyd	50,70	49,30
Urantrioxyd	27,28	28,38
Thoroxyd	4,66	5,27
Yttererden	4,27	4,85
Eisenoxyd	0,40	0,53
Wismuthoxyd	0,34	0,37
Bleioxyd	9,28	9,15

Das Mineral ist also ein complicirtes Salz der Uransäure mit den Basen Uranoxydul, Thor- u. a. seltenen Erden und Bleioxyd, letzteres vorwiegend gewöhnliches Bleioxyd mit etwa 1% radioactivem Metalloxyd.

Ref.: P. Groth.

10. K. A. Hofmann und W. Prandtl (in München): Ueber die Zirkonerde im Euxenit von Brevig (Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 34, 1064—1069).

Die Analysen des Euxenit von Arendal (I) und Brevig (II) ergaben folgende Resultate:

	I.	II.
Glühverlust	1,91	2,06
SiO <sub>2</sub>	0,49	20,94
TiO <sub>2</sub>	17,35	20,72
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33,56	10,79
PbO	1,07	0,43
Ytter- u. Cererden	35,34	21,90
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4,37	2,93
ZrO <sub>2</sub>	1,30	1,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,58	9,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,71	9,22
CaO	—	0,67
	100,38	100,90

Das in II. angegebene ZrO<sub>2</sub> besteht etwa zur Hälfte aus einem neuen Oxyd »Euxenerde«, welches dem Zirkonoxyd nahe steht.

Ref.: P. Groth.

11. G. La Valle (in Palermo): Krystallform des  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha, \beta'$ -Lutidin  $C_7H_5ON + \frac{1}{2}H_2O$  (Gazz. chim. 1904, 31 (2), 595. — Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 34, 3697). Dargest. von Errera. Schmp. 138°—139°. Monoklin.

$$a : b : c = 1,5426 : 1 : 1,4363; \quad \beta = 46^\circ 53'.$$

Comb.: {110} {011}.

$$\begin{aligned} (011) : (110) &= 31^\circ 49' \\ (011) : (\bar{1}10) &= 76 \quad 50 \\ (110) : (\bar{1}10) &= 83 \quad 13 \end{aligned}$$

Ref.: P. Groth.

12. Derselbe: Krystallform des Dicyantrimethylentetracarbonsäureesters  $C_{17}H_{20}O_8N_2$  (Gazz. chim. 1902, 32 (4), 32. Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 34, 3716). Dargestellt von Errera und Perciabosco. Kryst. aus Alkohol. Triklin. Comb.: {100} {110} {001} {101}.

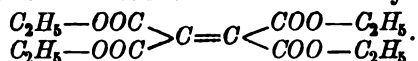


$$\begin{array}{rcl}
 (001):(100) & = & 52^{\circ}40' \\
 (001):(\bar{1}01) & & 76 \ 18 \\
 (100):(1\bar{1}0) & & 71 \ 5 \\
 (1\bar{1}0):(\bar{1}01) & & 85 \ 26 \\
 (001):(1\bar{1}0) & & 60 \ 52
 \end{array}$$

Ref.: P. Groth.

18. A. Foek (in Berlin): **Krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen** (Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 34).

Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester



Dargestellt von E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 34, 2079.  
Krystallisiert aus Aether. Schmp.  $121^{\circ}$ . Triklin.

$$\begin{array}{rcl}
 a:b:c & = & 0,5237:1:1,0854. \\
 A & = & 96^{\circ}53' \quad \alpha = 93^{\circ}48\frac{1}{2}' \\
 B & = & 117 \ 58 \quad \beta = 117 \ 21\frac{1}{2}' \\
 C & = & 98 \ 30 \quad \gamma = 95 \ 59\frac{1}{2}'
 \end{array}$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{1\bar{1}0\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{112\}$ .

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach der Verticalaxe, theils mehr tafelförmig nach  $b\{010\}$  und zeigen Dimensionen bis zu  $2\frac{1}{2}$  mm. Die Form  $o\{112\}$  wurde nur an einzelnen Individuen in geringer Ausdehnung und nicht messbarem Zustande beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$b:m = (010):(110)$	$= 58^{\circ}41'$	—
$b:c = (010):(001)$	$83 \ 7$	—
$m:c = (110):(001)$	$63 \ 12$	—
$b:n = (0\bar{1}0):(1\bar{1}0)$	$72 \ 10$	—
$b:q = (010):(011)$	$42 \ 21$	—
$n:c = (1\bar{1}0):(001)$	$66 \ 32$	$66^{\circ}34'$
$n:q = (1\bar{1}0):(011)$	$86 \ 5$	$86 \ 5$
$m:q = (110):(011)$	$49 \ 29$	$49 \ 15$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch  $c\{001\}$  tritt eine optische Axe scheinbar circa  $25^{\circ}$  geneigt gegen die zugehörige Normale aus, desgleichen die zweite Axe durch  $b\{010\}$  und zwar unter der scheinbaren Neigung von circa  $55^{\circ}$ .

Isochinolinjodbenzylat  $C_{16}H_{14}NJ$ .

Dargestellt von Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 34, 3990.  
Schmp.  $175^{\circ}$ — $176^{\circ}$ . Kryst. aus Wasser.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0,5842:1:1,3498; \beta = 97^{\circ}43\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $l\{012\}$ ,  $o\{211\}$ .

Die gelblich gefärbten Krystalle sind theils tafelförmig nach  $b\{010\}$ , theils mehr prismatisch nach der Verticalaxe und bis 2 mm lang bezw. breit und  $\frac{1}{2}$  mm dick. Von den angegebenen Formen herrschen  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$  gleichmässig vor, während die übrigen nur untergeordnet auftreten oder ganz fehlen.

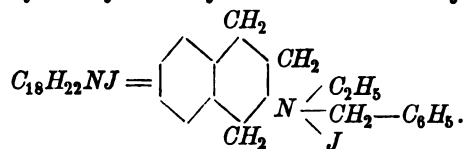
	Beobachtet:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$*59^{\circ}56'$	—
$b : q = (010) : (011)$	$*36\ 47$	—
$a : q = (100) : (011)$	$*85\ 23$	—
$m : q = (110) : (011)$	$62\ 10$	$61^{\circ}54'$
$m : q = (\bar{1}10) : (011)$	$70\ 54$	$70\ 38$
$b : l = (010) : (012)$	$56\ 2$	$56\ 13$
$o : a = (211) : (100)$	$52\ 25$	$52\ 14$
$o : b = (211) : (010)$	$50\ 39$	$50\ 34$
$o : m = (211) : (110)$	$78\ 0$	$77\ 46$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach  $a\{100\}$ .

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene  $\{010\}$ . Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Fläche  $b\{010\}$  circa  $44^{\circ}$  gegen die Verticalaxe im spitzen Winkel  $\beta$  geneigt.

$2E$  sehr gross, durch die Fläche  $a\{100\}$  gesehen machen sich die Axen ganz am Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar.

#### Aethylbenzyltetrahydroisochinoliniumjodid



Dargest. von E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 34, 3992. Zersetzungsp.  $133^{\circ}$ . Kryst. aus Wasser oder Aceton. Monoklin.

$$a : b : c = 1,594 : 1 : ?; \beta = 116^{\circ}20'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ .

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind tafelförmig nach der Fläche  $c\{001\}$  und etwa bis zu 1 mm dick und 3—4 mm lang bzw. breit. Zwillinge nach  $\{001\}$  nicht selten, und durch diese Neigung zur Zwillingsbildung wird es bedingt, dass die Fläche  $\{001\}$  stets mehrfache Bilder giebt und dementsprechend die Messungsergebnisse stark schwanken.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*63^{\circ}40'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$*70\ 5$	—
$m : c = (110) : (001)$	$75\ 15$	$75^{\circ}20'$

Spaltbarkeit deutlich nach der Symmetrieebene  $\{010\}$ .

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch  $c\{001\}$  tritt eine optische Axe aus und zwar hart am Rande des Gesichtsfeldes im stumpfen Winkel  $\beta$ .

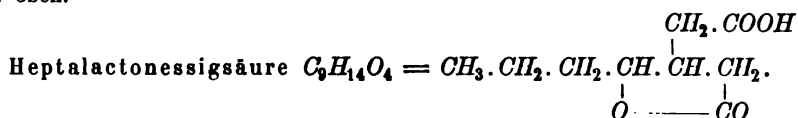
Ref.: P. Groth.

14. T. Guthrie und W. Bruhns (in Strassburg): **Krystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen** (aus: Fittig, über Dilactone. Ann. d. Chem. 1904, 314, 1 f.).

$\beta$ -Butyrylglutarsäure  $C_9H_{14}O_5 = CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CH_2.COOH)_2$ .

Dargest. und gem. von Guthrie S. 44. Schmp.:  $88^{\circ}$ . Kryst. aus Chloroform. Monoklin. Comb.:  $\{001\}$   $\{010\}$   $\{100\}$ .  $\beta = 121\frac{1}{2}^{\circ}$ . Auslöschungs-

schiefe auf (010)  $20^\circ$  im spitzen Winkel  $\beta$ . Durch (100) eine Axe schiefe nach oben.



Dargest. und gem. von Guthrie S. 48. Schmp.  $53^\circ$ . Kryst. aus Aether oder Chloroform.

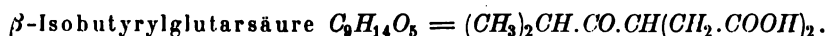
Monoklin.  $a : b = 1,5443 : 1$ ;  $\beta = 101^\circ 4'$ .

Prismen {110} mit {001}, {100} und gekrümmten Pyramidenflächen. Zwillinge nach {100}.

	Berechnet:	Beobachtet:
(110) : (110) =	—	*113° 10'
(100) : (001)	—	78 56
(110) : (001)	83° 56'	83 36

Spaltb. (001) vollkommen.

Auslöschungsschiefe auf {110}  $42^\circ$  im stumpfen Winkel.



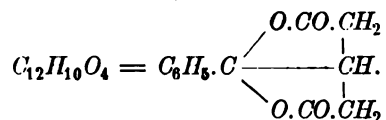
Dargest. und gem. von Guthrie S. 56. Schmp.  $99^\circ - 100^\circ$ . Kryst. aus Aether mit etwas Ligroin. Monoklin.

$a : b : c = 1,5927 : 1 : 2,5159$ ;  $\beta = 98^\circ 54'$ .

Beobachtete Formen: {001} vorherrschend, {012}, {111}, {100}; {101} und {113} selten und klein.

	Berechnet:	Beobachtet:
(101) : (001) =	—	*64° 10'
(100) : (001)	—	*81 6
(111) : (101)	—	*55 6
(111) : (100)	61° 57'	61 55
(111) : (001)	75 31	75 41
(012) : (001)	51 11	51 18
(113) : (001)	46 27	46 43

Ketodilacton der  $\beta$ -Benzoylglutarsäure



Dargest. von Salomon, gem. von Bruhns S. 60. Schmp.  $137^\circ$ . Kryst. aus Chloroform mit Aether. Rhombisch.

$a : b : c = 0,6478 : 1 : 0,8659$ .

Tafelförmig nach {010} mit {111}, untergeordnet {100} und {001}.

	Berechnet:	Beobachtet:
(111) : (010) =	—	*62° 35'
(111) : (100)	—	*44 42
(111) : (001)	57° 52'	57 51

Spaltb. {010} und {001} ziemlich vollkommen. Ebene der opt. Axen {010},  $c$  1. Mittell., Doppelbr. +.

Ref.: P. Groth.

15. R. Behrend, F. C. Meyer und Y. Buchholz (in Hannover): Zur Kenntniss des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters (Ann. d. Chem. 1904, 314, 200 f.).

Die Substanz  $(CH_3.NH_2)C:CH.COOC_2H_5$  existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen, einer metastabilen vom Schmp.  $20^\circ$  und einer stabilen, welche bei  $33^\circ$  schmilzt. Erstere krystallisiert aus der Schmelze oder Lösung beim Abkühlen, wenn keine Keime der zweiten anwesend sind; andernfalls erhält man sie nur noch in geschlossenen, durch Erwärmen auf  $40^\circ$  sterilisirten Gefässen. Die Umwandlung der Krystalle der metastabilen Modification findet in niedriger Temperatur langsamer statt; berührt man bei  $-15^\circ$  einen klaren Krystall mit einem solchen der stabilen Form, so beobachtet man keine Aenderung; steigt die Temperatur auf  $0^\circ$ , so trübt sich der Krystall langsam von der berührten Stelle aus; nimmt man ihn aus der Kältemischung, so schreitet die Trübung schnell fort; bei Zimmertemperatur verläuft die Umwandlung fast momentan unter starker Wärmeentwicklung. Die krystallographische Untersuchung musste im Winter im Freien vorgenommen werden, nur von der stabilen Modification konnten einige Messungen mit dem Reflexionsgoniometer ausgeführt werden.

$\alpha$ ) Labile Modification. Schmp.  $20^\circ$  (l. c. 205). Kryst. aus Petroläther. Monoklin. Comb.: {010} {110} {001}, seltener {100} u. a. nicht bestimmbare Flächen.  $a:b = 0,97:1$ ;  $\beta = 126,5^\circ$ .  $[001]:[110] = 65,5^\circ$ ;  $[110]:[1\bar{1}0] = 94^\circ$  (ber.  $94,7^\circ$ );  $(110):(1\bar{1}0) = 73,3^\circ$  (ber.  $76^\circ$ ). Spaltb. (010) sehr vollkommen. Auslöschungsschiefe auf (010)  $6^\circ$  gegen  $c$  im stumpfen Winkel  $\beta$ . Axe  $b$  scheint 2. Mittellinie zu sein. Doppelbr. —.

$\beta$ ) Stabile Modification. Schmp.  $33^\circ$  (l. c. 207). Kryst. aus Petroläther. Monoklin.

$$a:b:c = 1,0111:1:1,2108; \beta = 94^\circ 33'.$$

Comb.: {110} {011} gleich gross, oder Prismen {110} mit gleich grossen {111} und  $\{1\bar{1}1\}$  am Ende; aus dem Schmelzflusse meist die letztere Ausbildung. Ausserdem wurde {101} beobachtet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(110):(1\bar{1}0) =$	—	$*90^\circ 37'$
$(110):(011)$	$55^\circ 56'$	55 58
$(110) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	—	$*57^\circ 35\frac{1}{2}'$
$(011) \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	—	$*100^\circ 52'$
$(111) \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	76 7	76 11
$(111) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	29 52	29 30
$(111) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	30 $59\frac{1}{2}$	30 58

Auslöschungsschiefe auf {010}  $25^\circ$ , auf {110}  $22^\circ$ ; Axenebene wahrscheinlich || (010).

Ferner wurden in derselben Abhandlung noch folgende Körper beschrieben:

(S. 214). Iminoacetmalonanilsäureester  
 $CH_3.C(NH).CH(CONHC_6H_5)(COOC_2H_5)$ .

Schmp.  $125^\circ - 126^\circ$ . Kryst. aus Alkohol. Monoklin.

$$a:b:c = 1,627:1:1,045; \beta = 102^\circ 0'.$$

**Beob. Formen:**  $\{001\}$  vorherrschend,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{10\bar{1}\}$  und selten  $\{010\}$ .

$$\begin{array}{lcl} (004):(100) & = & 78^{\circ} 0' \\ (110):(100) & & 57 \ 51 \\ (\bar{1}01):(004) & & 35 \ 57 \end{array}$$

Doppelbr. sehr stark. Axenebene  $\perp$  (010) unter  $39^\circ$  zu  $c$  im stumpfen Winkel  $\beta$ ;  $b$  4. Mittell.

(S. 220). Phenylmethyluracil  $CH_3.C=CH.CO$   
 $\begin{array}{c} | \\ NH.CO.N.C_6H_5. \end{array}$

Schmp.  $244^0-245$ . Kryst. aus heissem Wasser.

**Monoklin.**  $a : b = 1,44 : 1.$

**Sechseckige Blättchen {001} mit {100} und {110}.**

$$\begin{array}{l} [110]:[010] = 125^{\circ}15' \text{ mikr. Mess.} \\ [110]:[1\bar{1}0] \quad 109 \quad 7 \quad - \quad - \quad (\text{ber. } 109^{\circ}30'). \end{array}$$

**Ebene der optischen Axen (010), durch (001) eine Axe sichtbar.**

(S. 226). Iminoacetmalonthioanilsäureester  
 $CH_3.C(NH).CH(CSNHC_2H_5)(COOC_2H_5)$ .

Schm. 135<sup>0</sup>—136<sup>0</sup>. Kryst. aus heissem verd. Alkohol. Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,463 : 1 : 1,040; \quad \beta = 103^{\circ}26'.$$

**Dünne Prismen  $\{110\}$  mit  $\{100\}$  und  $\{011\}$ .**

$$\begin{array}{rcl} (110):(1\bar{1}0) & = & 109^{\circ}48' \\ (110):(011) & & 47\ 30 \\ (011):(0\bar{1}1) & & 90\ 38 \end{array}$$

**Auslöschungsschiefe auf  $\{110\}$   $26^\circ$ .**

(S. 228). Thiophenylmethyluracil  $\text{CH}_3.\text{C}=\text{CH}.\text{CO}$   
 $\text{NH}.\text{CS}.\text{NC}_6\text{H}_5.$

Schm. 254<sup>0</sup> ca. Kryst. aus heissem verd. Alkohol. Monoklin.  $a : b = 1,45 : 1$ . Sechsseitige Blättchen  $\{001\}$  mit  $\{100\}$  und  $\{110\}$ .

$$\begin{array}{l} [110]:[010] = 124^0 40' \text{ mikr. Mess.} \\ [110]:[1\bar{1}0] \quad 110 \text{ } 35 \quad - \quad - \quad (\text{ber. } 110^0 40'). \end{array}$$

**Ebene der optischen Axen (010).**

Wie man sieht, stehen die Krystallformen der beiden letzten Körper denen der vorhergehenden, d. i. der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, sehr nahe.

Ref.: P. Groth.

16. E. A. Wülfing (in Hohenheim b. Stuttgart): Krystallformen der Hämatinsäuren und ihrer Salze (Ann. d. Chem. 1904, 315, 186 f.).

Dargestellt von Küster.

Hämatinsäure-Imid  $C_8H_9NO_4$ .

Schm. 114°. Kryst. aus Aether. Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,5808 : 1 : 0,7138; \quad \beta = 92^{\circ} 16'.$$

Comb.: {130} {111} {100} {010}, Zwillinge nach (100) von rhombischem Habitus.

	Berechnet:	Beobachtet:
(130):(100)	$= 60^{\circ} 8'$	$60^{\circ} 8'$
(111):(100)	44 4	44 2
(111):(010)	66 10	66 8
(111):(130)	44 54	44 49

Spaltb. (100) vollkommen.

Doppelbr. —; Axenebene  $\perp$  (010), 1. Mittellinie bildet  $35^{\circ}$  mit der Normale zu (100) im stumpfen Winkel  $\beta$ ,  $2E = 31^{\circ}$  ca.

Zinksalz  $(C_8H_8NO_4)_2Zn$ . Kryst. aus Aether. Monoklin. Comb.: {100} {110} {101} {10 $\bar{1}$ }. (100):(110) =  $54^{\circ}$  ca., (100):(101) =  $53^{\circ}$  ca., (100):(10 $\bar{1}$ ) =  $63^{\circ}$  ca. Doppelbr. +. Ebene der optischen Axen {010}, durch {100} beob.  $2E = 60^{\circ}$  ca.

Hämatinsäureanhydrid  $C_8H_8O_5$ .

Schmelzp.  $96^{\circ}$ — $97^{\circ}$ . Kryst. aus Aether. Rhombisch.  $a : b = 0,533$ . Kurzprismatische oder dicktafelförmige Krystalle mit undeutlichen Endflächen.

(110):(010)	$= 64^{\circ} 56'$ ber.	—
(120):(010)	43 10	- 42° 43' beob.
(210):(010)	75 5	- 75 44 -

Spaltb. (010) sehr vollkommen.

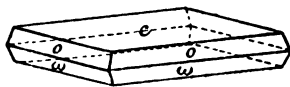
Doppelbr. +, Axenebene (010),  $a$  1. Mittell.,  $2E = 53^{\circ}$  ca. mit starker Dispersion  $v > q$ .

Ref.: P. Groth.

17. B. Gossner (in München): Krystallographische Untersuchung der Fluorwasserstoffverbindungen einiger sulfonsaurer Salze (Ann. d. Chem. 1904, 815, 366 f.). Dargestellt von Weinland und Kappeller.

o-Toluolsulfonsaures Kali + 1 Mol. Fluorwasserstoffsäure  $C_6H_4(CH_3)SO_3K.HF$ .

Fig. 4.



Klare, durchsichtige Krystalle, die sich rasch zersetzen.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,8494 : 1 : 1,535; \quad \beta = 91^{\circ} 40'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ .

Die Krystalle sind dünntafelig nach der Basis.

	Gemessen:
$o : c = (111):(001)$	$= 66^{\circ} 4'$
$\omega : c = (1\bar{1}1):(001)$	67 46
$o : o = (111):(1\bar{1}1)$	72 32

Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach (001).

Optische Axenebene ist (010). Von den durch (001) sichtbaren Axen tritt die eine senkrecht aus, die andere bildet mit ihr nach vorne einen Winkel von ca.  $42^{\circ}$ .

Doppelbrechung negativ,  $q < v$ .

Die Verbindung  $C_6H_4(CH_3)SO_3K.H_2O$ , welche sich von der obigen nur durch die Ersetzung von  $F$  durch  $OH$  unterscheidet, krystallisiert zwar rhombisch (Weibull, diese Zeitschr. 1889, 15, 250), zeigt aber Aehnlichkeit der Winkel und der Spaltbarkeit.

p-Phenolsulfonsaures Kali + 1 Mol. Flusssäure  $C_6H_4(OH)SO_3K.HF$ .

Farblose, in frischem Zustande durchsichtige, aber an der Luft sich rasch trübende Krystalle.

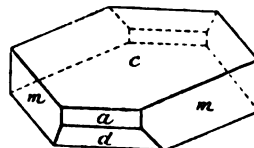
Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,295 : 1 : 1,780; \quad \beta = 108^\circ 55'.$$

$$a : c = 0,728.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $d\{\bar{1}01\}$ ,  $a\{100\}$ . Ausserdem zeigte ein Krystall noch eine Fläche, anscheinend  $o\{111\}$ .

Fig. 2.



	Gemessen:	Berechnet:
$c : m = (001) : (110) =$	$78^\circ 10'$	—
$c : d = (001) : (\bar{1}01)$	$66^\circ 15'$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$74\frac{1}{2}^\circ - 76^\circ$ ca.	$75^\circ 24'$
$a : m = (100) : (110)$	$50^\circ 46'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$70^\circ 36'$	$71^\circ 5'$

Da die Krystalle in wenigen Minuten sich trübten, konnten sehr genaue Messungen nicht erhalten werden.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Eine auf  $(001)$  austretende Axe bildet mit der Normalen auf dieser Ebene nach hinten einen Winkel von ca.  $50^\circ$ .

Salicylsulfonsaures Kali + 1 Mol. Flusssäure  
 $C_6H_3.OH.COOH.SO_3K.HF$ .

Farblose Krystalle, die an der Luft ziemlich rasch trübe werden.

Krystallsystem: Triklin.

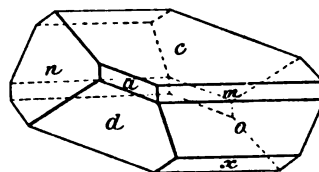
$$a : b : c = 0,799 : 1 : 1,088;$$

$$a : c = 0,735.$$

$$\alpha = 105^\circ 45', \quad \beta = 105^\circ 39', \quad \gamma = 90^\circ 31'.$$

Beobachtete Formen:  $n\{1\bar{1}0\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{11\bar{2}\}$ ,  $d\{10\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ .

Fig. 3.



	Gemessen:	Berechnet:
$c : a = (001) : (100) =$	$73^\circ 34'$	—
$c : n = (001) : (1\bar{1}0)$	$87^\circ 25'$	—
$c : x = (001) : (11\bar{2})$	$50^\circ 30'$	—
$x : n = (\bar{1}\bar{1}2) : (\bar{1}10)$	$81^\circ 56'$	—
$x : d = (\bar{1}\bar{1}2) : (10\bar{1})$	$34^\circ 25'$	—
$c : d = (001) : (10\bar{1})$	$63^\circ 4'$	$63^\circ 23'$
$c : m = (001) : (110)$	$67^\circ 47'$	$67^\circ 30'$
$m : n = (110) : (1\bar{1}0)$	$76^\circ 31'$	$77^\circ 18'$
$n : a = (1\bar{1}0) : (100)$	$40^\circ 20'$	$40^\circ 38'$

	Gemessen:	Berechnet:
$d : o = (\overline{1}04) : (\overline{1}\overline{1}1) = 39^{\circ} 13'$		$39^{\circ} 9'$
$x : o = (\overline{1}\overline{1}2) : (\overline{1}\overline{1}1)$	$27 \ 42$	$27 \ 55$
$o : n = (\overline{1}\overline{1}1) : (\overline{1}10)$	$78 \ 5$	$78 \ 9$

Da die Krystalle sich ziemlich rasch trübten, konnten sehr genaue Messungen nicht gemacht werden.

Das p-phenolsulfonsaure Kali + 4 Mol. Flusssäure und das salicylsulfonsaure Kali + 4 Flusssäure zeigen darin Aehnlichkeit in ihrer Krystallform, dass die Winkel der Zone  $a-c-d$  bei beiden nahezu gleich sind.

Ref.: P. Groth.

18. B. Gossner und H. Steinmetz (in München): **Krystallographische Untersuchung der Platinate von Tropidin- und Isotropidin-Chlormethylat** (aus: R. Willstätter, Synthesen des Tropans und Tropidins. Ann. d. Chem. 1904, 817, 307f.).

Platinat des Tropidinchlormethylates  $(C_8H_{13}NCH_3Cl)_2PtCl_4$ .

Aus Tropidin, welches nach Ladenburg dargestellt war. Gemessen von Steinmetz (l. c. S. 342).

Der Körper lag in drei Fractionen vor; die erste war rasch aus heisser wässriger Lösung abgeschieden und bestand aus kleinen nadelförmigen und zum Theil dendritischen Krystallen, die bei starker Doppelbrechung parallele Auslöschung zeigten. Unter dem Mikroskope konnte man domatische Endflächen erkennen. Nach dem Abkühlen setzte die nämliche Lösung im Zeitraume von etwa zwei Tagen die Krystalle der zweiten Fraction ab, welche durchweg aus Zwillingen (Fig. 3) von dunkelrother Farbe bestanden. In der Lösung konnte noch eine Spur Jod enthalten sein, die jedoch so gering war, dass sie nicht mehr mit Reactionen nachgewiesen werden konnte. Beim weiteren, etwa einen Monat langem, Stehen schied sich eine dritte Serie von etwas heller gefärbten

Fig. 1.

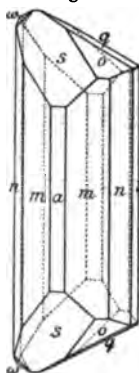


Fig. 2.

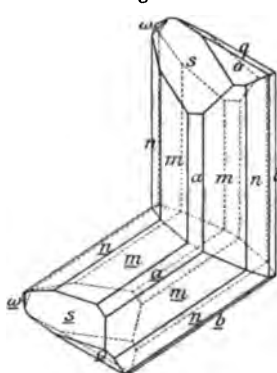
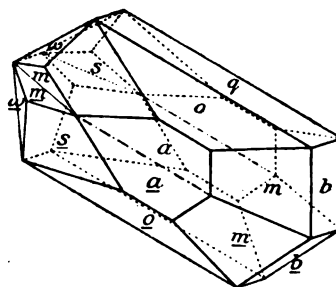


Fig. 3.



Krystallen ab, die zu etwa  $\frac{2}{3}$  ihrer Menge aus einfachen (Fig. 1) und ungefähr einem Drittel aus Zwillingen (Fig. 2) bestanden. Gemessen konnten nur Krystalle der zweiten und dritten Fraction werden, welche folgende Resultate ergaben:

Rhombisch pyramidal.



$$a : b : c = 0,6634 : 1 : 0,5202.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\beta\{0\bar{1}0\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ ,  $s\{201\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $t\{031\}$ .

Alle Krystalle (mit Ausnahme der ersten Fraction) zeigten hemimorphe Ausbildung nach der  $b$ -Axe. Die Krystalle der dritten Fraction waren prismatisch, auch die Zwillinge; die Flächen von  $\{1\bar{1}1\}$  waren nur angedeutet,  $\{0\bar{1}1\}$  konnte überhaupt nicht beobachtet werden. Häufig waren die Pyramidenflächen gehöhlt, und die Winkel der Pyramidenzone zeigten bei den einzelnen Individuen Schwankungen.  $\{031\}$  wurde nur ein einziges Mal beobachtet. Die Zwillinge der zweiten Fraction (Fig. 3) waren nach der Zwillingsebene  $\{011\}$  gestreckt und das Prisma nur ganz kurz ausgebildet; bei ihnen waren die Flächen von  $\{1\bar{1}1\}$  etwas grösser ausgebildet, ferner konnte man auch  $\{0\bar{1}1\}$  erkennen, dagegen fehlte  $\{120\}$  fast ganz. Die Hemimorphie mit Aetzfiguren nachzuweisen gelang nicht. Zwillingsebene ist  $\{011\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzen:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*67° 6'	(66° 50' — 67° 30')
$n : n = (120) : (1\bar{2}0)$	105° 58'	106 12	(105 40 — 106 32)
$a : s = (100) : (201)$	32 27	32 20	(32 7 — 32 37)
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	54 58	56 20 appr.	(55 42 — 57 30)
$b : t = (010) : (031)$	32 39	32 16	(32 13 — 32 20)
$m : o = (110) : (111)$	46 44	46 30	(46 50 — 46 20)
$a : o = (100) : (111)$	—	*55 10	(55 37 — 54 30)
$s : o = (120) : (111)$	29 15	29 24	(29 21 — 29 49)
$m : s = (110) : (201)$	45 17	45 20	(45 15 — 45 23)

Ebene der optischen Axen ist  $\{010\}$ .

Pleochroismus war deutlich zu beobachten. Die Schwingungen parallel  $c$  erschienen gelbroth, die parallel  $a$  dunkel violettroth. Nach der Basis war eine undeutliche Spaltbarkeit vorhanden; auch beim Aetzen entstanden feine horizontale Rinnen auf  $\{010\}$ .

Das aus  $\alpha$ -Methyltropidin nach Merling synthetisch dargestellte Salz erwies sich als ein Gemenge mit dem Isotropidinsalz. Die wässrige Lösung desselben lieferte beim Erkalten unvollkommene monokline Krystalle der letzteren (s. S. 525), aus deren Mutterlauge zuletzt sich rhombische Krystalle bildeten, deren Form im Wesentlichen mit den oben beschriebenen übereinstimmen. Diese Krystalle des unreinen Platinates des Tropidinchloromethylates wurden von B. Gossner gemessen (l. c. 345).

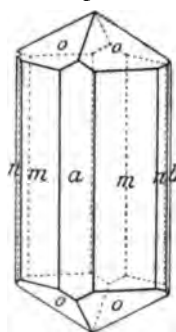
Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,6530 : 1 : 0,5125.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $s\{201\}$  (Fig. 4).

Die Krystalle sind kurzprismatisch. Bei einem Theile der Krystalle fehlt  $m\{110\}$ , wobei dann das Prisma  $\{120\}$  vorherrschend ist.  $q$  stets schmal.  $\{201\}$  wurde nur an einem einzigen Krystalle beobachtet.

Fig. 4.



	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzen:
$n : n = (120) : (\bar{1}\bar{2}0) =$	—	105° 7'	104° 41' — 105° 45'
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	54 46	54 44 — 54 47
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	66° 48'	66 20	66 4 — 66 48
$m : o = (110) : (\bar{1}11)$	46 54	46 49	46 39 — 46 56
$n : o = (120) : (\bar{1}11)$	49 50	49 54	49 48 — 50 4
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	43 54	43 30	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	69 52	69 44	69 31 — 69 54
$o : q = (\bar{1}11) : (0\bar{1}1)$	61 24	61 21	61 11 — 61 30
$a : s = (100) : (201)$	32 30	32 40	—
$o : s = (\bar{1}11) : (201)$	28 58	28 40	—

Keine deutliche Spaltbarkeit. Ebene der optischen Axen ist (010). Erste Mittellinie ist  $c$ .  $2E = 70^\circ$  (Natriumlicht). Positiv. Sehr starke Dispersion.  $\rho > v$ .

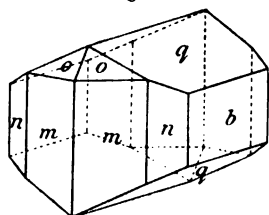
Platinat des Isotropidinchloromethylates  $(C_8H_{13}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$ .

Gemessen von H. Steinmetz (l. c. S. 373).

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,6384 : 1 : 0,4947; \beta = 90^\circ 4'.$$

Fig. 5.



Krystallen mit der Lupe als winzige Fläche erkennbar und wurde daher nur aus den Zonen bestimmt.

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $s\{201\}$ ,  $o\{111\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzen:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	65° 6'	65° 42'	(66° 44' — 64° 54')
$n : n = (120) : (\bar{1}\bar{2}0)$	—	*103 52	(104 40 — 103 34)
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	—	*42 44	(43 6 — 42 44)
$m : o = (110) : (\bar{1}11)$	—	*47 33	(47 24 — 48 30)
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	52 38	53 50	(55 44 — 52 0)
$q : n = (011) : (120)$	69 34	69 4	(71 42 — 66 5)

Ebene der optischen Axen ist nahezu (100); je eine Axe ist durch das Flächenpaar von  $q$  sichtbar, doch ohne erkennbare horizontale Dispersion; es sind also die optischen Verhältnisse ebenso wie die Form des Krystalles dem rhombischen Systeme nahestehend.

Eine unvollkommene Spaltbarkeit parallel (100) konnte beobachtet werden; parallel (010) waren nur Andeutungen einer solchen erkennbar.

Pleochroismus war sehr gering.

Die aus dem S. 523 erwähnten Gemenge zuerst ausgeschiedenen unreinen Krystalle ergaben folgende Resultate (Gossner l. c. S. 344):

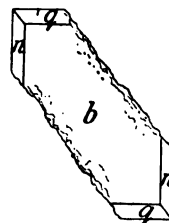
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,6363 : 1 : 0,5075;$$

$$\beta = 90^\circ \text{ circa (f. d. Berechnung} = 90^\circ 0' \text{ angenommen).}$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $n\{120\}$ . Die Krystalle sind Skelette, bestehend aus kleinen Täfelchen, welche parallel der Kante  $[111, \bar{1}\bar{1}1]$  an einander gewachsen sind.

Fig. 6.



	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzen:
$q : q = (011) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*53° 49'	53° 44' — 53° 58'
$n : n = (120) : (\bar{1}\bar{2}0) =$	—	*103 44	103 2 — 103 56
$q : n = (011) : (120) =$	69° 10'	69 30	—

Schwingungsrichtung auf  $b$  bildet  $1^\circ 20'$  mit der Kante  $bn$  resp.  $bq$ .

Pleochroismus schwach.

Ref.: P. Groth.

**19. J. H. van't Hoff** (in Berlin): Die Bildung des natürlichen Anhydrit und die Rolle, welche die Zeit bei chemischen Umsetzungen spielt (Arch. néerland. d. sc. exact. et nat. Harlem 1904 [2], 6, 471—489).

Die zahlreichen Widersprüche in den älteren Angaben über die Bildung des Anhydrit (s. diese Zeitschr. 86, 300) erklären sich durch die Langsamkeit, mit welcher sich hierbei Gleichgewichtszustände einstellen. Es mussten daher durch besondere Untersuchungen nach einander die Bedingungen festgestellt werden, unter denen sich 1) das Halbhydrat, 2) der lösliche und 3) der unlösliche Anhydrit bilden.

Ueber 1) ist bereits diese Zeitschr. 86, 298 referirt worden, über 2) ebenda 87, 169.

3) Da der lösliche Anhydrit sich bei Temperaturen unter  $400^\circ$  bildet und als metastabile Modification sich in gewöhnlichen Anhydrit umwandelt, so ist auch die Bildung des letzteren unter  $400^\circ$  möglich. In der That beginnt im Dilatometer, welches mit einem Gemenge von Gyps und Chlornatrium und mit einer gesättigten Kochsalzlösung beschickt ist, die Umwandlung des Gypses in unlöslichen Anhydrit bereits bei  $70^\circ$  und schreitet dann auch bei  $50^\circ$  regelmässig fort; es gelang sogar, noch bei  $37^\circ$  die Bildung von Anhydrit, bei  $25^\circ$  die von Gyps zu constatiren, so dass die gesuchte Temperatur in der Nähe von  $30^\circ$  liegt und bei der natürlichen Bildung des Anhydrit durch die Anwesenheit der Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium noch weiter herabgezogen werden kann.

Wie eine Reihe von Beispielen zeigt, scheint die Verzögerung der Einstellung des eigentlich stabilen Gleichgewichtszustandes u. a. mit der Valenz der Bestandtheile der betr. Verbindungen zusammenzuhängen, da sie bei den Chloriden u. s. w. einwerthiger Metalle nicht eintritt, bei den Sulfaten derselben leicht beseitigt werden kann, bei den Verbindungen zweiwerthiger Metalle mit zweibasischen Säuren aber derart wirkt, dass oft die Bildung der betr. Verbindung den Beobachtern entgangen ist, resp. die eigentlich instabilen Zustände einen scheinbar hohen Grad von Stabilität zeigen.

Ref.: P. Groth.

20. W. F. Hillebrand (Washington, D. C.): Die Zusammensetzung des Yttrialiths, mit einer Kritik der dem Thalénit zugeschriebenen Formel (Am. Journ. Sc. 1902 (4), 13, 145—152).

Nach dem Verf. ist die von Hidden und Mackintosh (diese Zeitschr. 19, 88) dem Yttrialith zugeschriebene Formel richtig, andererseits beruht die basische Formel von Benedicks (diese Zeitschr. 32, 614), welcher den Yttrialith in einer Gruppe mit Rowlandit, Thalénit und Kainosit als basisches Salz der  $H_6Si_2O_7$  nach dem Typus  $R'R''Si_4O_{15}$  unterbringt, auf einem Rechenfehler und ist augenscheinlich falsch.

Verf. hat daher eine erneute Untersuchung des Yttrialith angestellt und seine Resultate mit jenen der Analyse Mackintosh's verglichen.

	Hillebrand:	Verhältniss:	Mackintosh:	Verhältniss:
$SiO_2$	29,63	0,4938	29,17	0,4861
$TiO_2$	0,05	—	—	—
$ThO_2$	10,85	0,0470	12,00	0,0483
$UO_2$	1,64 <sup>1)</sup>		0,79 <sup>1)</sup>	
$Ce_2O_3$	3,07		1,86	
$La_2O_3$ u. s. w.	5,18 <sup>2)</sup>	0,4930	2,94 <sup>2)</sup>	0,4864
$Y_2O_3$ u. s. w.	43,45 <sup>3)</sup>		22,67 <sup>3)</sup>	
—	—		5,30 <sup>4)</sup>	
—	—		4,50 <sup>5)</sup>	
—	—		14,03 <sup>6)</sup>	
$Al_2O_3$	—	0,0608	0,55	0,0655
$Fe_2O_3$	0,76		—	
$FeO$	1,96		2,89	
$MnO$	0,88		0,77	
$PbO$	0,80		0,85	
$CaO$	0,67	}	0,60	—
$MgO$	0,16		—	
$H_2O + 105^0 C.$	0,32		0,79	
$H_2O - 105^0 C.$	0,04		—	
$CO_2$	0,11		—	
$P_2O_5$	0,12		—	
$N, He$	} Diff. 0,31		—	
$F, Alk.$			—	
	100,00		99,71	

1) Volumetrisch. Gravimetrisch 1,62 %.

2) Atomgew. 143,8 (Mol.-Gew. 335,6)

3) — 108,8 ( — — 265,6)

1) Entspr. d. Ang. v. Mack. 0,83  $UO_3$ .

2) Atomgew. 162 (Mol.-Gew. 372)

3) — 110,3 ( — — 268,6)

4) — 110,53 ( — — 269,06)

5) — 114,9 ( — — 277,8)

6) — 120 ( — — 288)

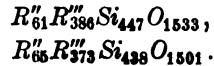
Die angenäherte Formel aus diesen Verhältnissen ist

Hillebrand  $R''_{61}R'''_{356}R''''_{47}(Si_2O_7)_{247}$ ,

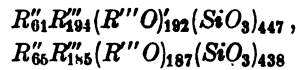
Mackintosh  $R''_{65}R'''_{373}R''''_{49}(Si_2O_7)_{243}$ .

Das Mineral kann vielleicht betrachtet werden als ein Gemenge, welches

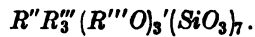
das wasserfreie Thoritmolekül enthält. Zieht man Thor, Uran und die entsprechende Menge Silicium und O ab, so wird die empirische Formel:



Diese kann interpretirt werden als basisches Salz der Metakieselsäure:



oder angenähert:



Die drei Mineralien Yttrialith, Gadolinit und Rowlandit finden sich meist innig vergesellschaftet im Llano County in Texas und zeigen nahe Uebereinstimmung in ihren relativen Mengen der trivalenten Erdmetalle, nämlich:

	$Ce_2O_3$	$La_2O_3$ etc.	$Y_2O_3$ etc.
Gadolinit (Genth)	2,65	5,22	44,35
- ( - )	2,66	5,04	44,45
- (Eakins)	2,62	5,22	44,55
Yttrialith (Hillebrand)	3,07	5,18	43,43
Rowlandit ( - )	5,06	9,34	47,70

Ref.: A. S. Eakle.

**21. O. A. Derby (in Rio Janeiro): Ueber das Vorkommen von Monazit im Eisenerz und im Graphit (Am. Journ. Sc. 1902, 18, 211—212).**

Zahlreiche und verhältnissmässig grosse Körner von Monazit fand man in einem Stücke Magneteisen von der Fazenda Catita, am unteren Rio Doce, Espirito Santo, Brasilien. Das Stück besteht aus einem körnig-krystallinischen Gemenge von Magnetit, Ilmenit, kaolinisirtem Feldspath und Biotit und bildete wahrscheinlich eine Ausscheidung im Glimmer-Syenit. Die gepulverte Masse zeigt nach dem Auszuge des magnetischen Antheiles zahlreiche Körner von Monazit, Korund und Zirkon, den ersteren in vorwiegender Menge. Ferner finden sich grüner Spinell und ein braunes Titanmineral in zarten, netzförmigen Partien auf den Zwillingsflächen des Magnetites. Der Ilmenit lieferte regelmässige Aetzbänder, welche zeigen, dass er aus zwei Substanzen besteht, welche von verschiedener Farbe und Löslichkeit in Salzsäure sind.

Eine Graphitprobe aus der Region des Jequitinhonha-Flusses, Minas Geraës, gab beim Schlämmen einen schweren Rückstand von gelblichen Fragmenten von Monazit und Zirkon. Der Graphit findet sich in losen Massen bis zu 100 kg Gewicht, sowie gangförmig in einer Mächtigkeit von  $\frac{1}{4}$  bis 1 m in einem zersetzten granitoidischen Gneiss. Eine bereits 1880 angefertigte Analyse ergab 85% C, 4,7% flüchtige Masse und 7,2% Asche; letztere besteht hauptsächlich aus Ceriumphosphat.

Ein ähnlicher Graphit von São Fidelis im Staate Rio Janeiro zeigt ebenfalls sehr reichlich Monazit als einzigen accessorischen Bestandtheil. Dagegen lieferten einige Stücke von Graphitschiefer einen reichlichen Rückstand von Rutil und Ilmenit, aber keinen Monazit, was eine verschiedene Entstehungsweise der beiden Graphite anzudeuten scheint.

Ref.: A. S. Eakle.

**22. G. C. Hoffmann** (in Ottawa): Ueber das Vorkommen von Chrompicotit in Canada (Am. Journ. Sc. 1902, 18, 242—243).

Chrompicotit findet sich in beträchtlichen Massen auf Gängen in den miocänen vulkanischen Gesteinen am Scottie Creek, ungefähr 900 Fuss westlich von seinem ersten Nebenflusse an der Südseite und sieben Meilen östlich von Mundorff, Lillooet District, Brit. Columbia. Das Mineral ist derb, körnig und vergesellschaftet mit blassgelbem Serpentin, kleinen Mengen weissen bis graubraunem Quarz und Feldspath, sowie einer geringen Menge eines chromhaltigen Silicates.

Das Mineral hat sammetschwarze Farbe, halbmatalischen Glanz und ist in ganz dünnen Schichten braunroth durchschimmernd; sehr brüchig, von unebenem Bruch, Strich graubraun. Es ist nicht magnetisch. Spec. Gew. bei  $15,5^{\circ}\text{C.} = 4,239$ . Das Mittel aus zwei Analysen ergab Herrn K. A. A. Johnston:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  55,90,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  43,83,  $\text{FeO}$  14,64,  $\text{MgO}$  15,01,  $\text{SiO}_2$  0,60; Summe 99,98.

Ref.: A. S. Eakle.

---

# XXI. Ueber die künstliche Darstellung von Krystallen des Mohawkits, des Domeykits, des Argento- domeykits, des Stibiodomeykits, des Keweenawits und anderer Arsenide.

Von

G. A. König in Houghton, Michigan.

(Mit 6 Textfiguren.)

## Krystallographische Untersuchung

von F. E. Wright in Houghton, Michigan.

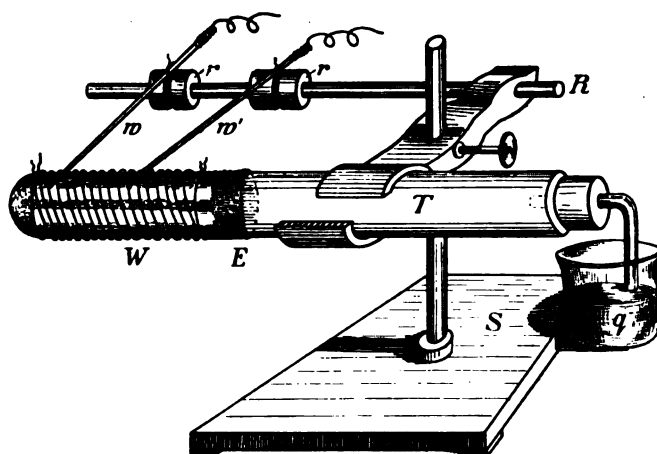
(Mit 13 Textfiguren.)

---

In meiner Beschreibung des Mohawkits, des Domeykits und anderer Kupferarsenide von der Mohawk-Grube (diese Zeitschr. **34**, 67 f.) erwähnte ich einige Versuche zur Darstellung von Krystallen dieser bis jetzt in der Natur nur derb vorgekommenen Mineralien. Der zu Grunde liegende Gedanke war, dass man durch Einwirkung von Arsendämpfen auf Kupfer und andere Metalle zum Ziel kommen könnte, denn die Versuche, beim Erkalten der schmelzflüssigen Verbindungen Krystalle zu erhalten, waren misslungen. Ich benutzte damals als Gefäß eine schwer schmelzbare Glasröhre, welche in einem Erlenmeyer'schen Verbrennungssofen erhitzt wurde. Ein einziger Versuch gab Krystalle, welche als Domeykit durch die Analyse bestimmt wurden. Das zur Messung zurückgestellte Material ging leider damals durch Unachtsamkeit verloren. Die Krystalle gehörten zum dicktafelförmigen Typus, wie in dem folgenden Aufsatz von Dr. Wright beschrieben. Weitere Versuche misslangen, und die Ursache des Misslingens glaubte ich in der Unmöglichkeit zu erkennen, im Verbrennungssofen die eben notwendige Temperatur zu treffen und innezuhalten. Die Folge stellte die Richtigkeit dieser Annahme deutlich heraus. Bei Wiederaufnahme der Versuche gegen Ende November 1900 wählte ich den elektrischen Strom als Wärmequelle und erzielte damit sofort solch befriedigenden Erfolg, dass meine Einbildungskraft so zu sagen mit mir durchging, indem ich mich der Erwartung hingab, dass ich ein ganzes Feld von Arseniden mit Krystallen würde

behaufen können. Wie man in der Folge findet, gingen diese Erwartungen keineswegs in Erfüllung, wenn schon das Gewonnene recht annehmbar erscheint. Auch ist keineswegs ausgeschlossen, dass Abänderungen des Verfahrens weitere Erfolge werden bringen können.

Fig. 4.



**Der Apparat.** In beistehender Fig. 4 ist *T* ein ca. 25 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr. Dasselbe ist mittelst des Statives *S* in waagrechter Lage gehalten. Von *E* an liegt Asbestpapier um das Rohr. Der Papierstreifen ist dreitheilig ausgeschnitten, so dass man die Vorgänge im Innern beobachten kann und dennoch eine Unterlage für die Platindrahtwindung *W* geschaffen ist, welche eine Verschiebung des Drahtes und somit Kurzschlüsse des Stromes verhindert. Bei dieser Anordnung schmolz zuweilen der Draht in die nicht geschützten Theile des Rohres und zerriss beim Abwinden, was selbstverständlich vermieden wird, wenn man das Ausschneiden unterlässt. Trotz dieses Uebelstandes wollte ich den Vortheil der nur theilweisen Verdeckung nicht aufgeben. Die Drahtwindung erstreckt sich über eine Länge von 5—6 cm. Als angemessenste Entfernung der Gewinde ergab sich 2 mm. Stellenweise Verminderung oder Vergrößerung wurde ohne wesentlichen Gewinn versucht. Wesentlich ist das dichte Anliegen des Drahtes und das Festhalten der ersten und letzten Windung, was unschwer zu erreichen ist. Parallel mit dem Rohre ist der Metallstab *R* am Stative angeordnet. Auf demselben sitzen die isolirenden Porzellanrollen *r, r*. Auf diese Rollen sind die aus starkem Drahte gefertigten Platinstifte *w, w'* mittelst feinen Kupferdrahtes befestigt. Das eine Ende des Stiftes ist mit dem Leitungsdrahte umwunden, während das andere Ende freibeweglich an irgend eine Stelle der Windung *W* aufgelegt werden kann. Dadurch gewinnt man volle Beherrschung des Heizfeldes und damit



des erfolgreichen Versuches. Das offene Rohrende wurde während der Versuche mit Gummistöpsel verschlossen, so zwar, dass durch den Quecksilberschluss  $q$  der atmosphärische Druck bestehen blieb. Man kann aber auch das Knierohr mit einer Luftpumpe entweder drückend oder saugend verbinden und dadurch die Versuchsbedingungen nach Belieben verändern. Bei einigen Versuchen zeigte sich an dem erhitzten Rohrtheile starke Entglasung, bei anderen Versuchen nur geringe, stets aber Trübung. Das kommt wohl von dem Umstande her, dass die Temperatur lange Zeit eben beim Erweichungspunkte des Glases constant blieb. Selten wurde dasselbe Rohr zu zwei Versuchen verwendet, weil ich eben das Wachsen der Krystalle beobachten wollte. Das Lebendigwerden der starren Moleküle erinnerte lebhaft an die Vorgänge in einer künstlichen Brutkammer. Ich nenne daher mit Vorliebe den Apparat »Incubator«. Selbstverständlich ist ein geeigneter, innerhalb enger Grenzen verstellbarer Widerstand in die Stromleitung eingeschlossen. An Einfachheit lässt der Apparat wenig zu wünschen übrig.

**Anordnung der Materialien.** Fig. 2 zeigt das Rohr  $T$  im Durch-

Fig. 2.

schnitte. Am geschlossenen Ende bei  $A$  werden 5 bis 10 g gereinigtes Arsen eingefüllt (die Anwesenheit einer geringen Menge Schwefelarsen schadet nicht). Darauf kommt ein loser Asbestpfropfen  $P$ , um das Arsen in seiner



ersten Lagerung festzuhalten. Bei den ersten Versuchen schüttete ich auf den Asbest die feinen Feilspähne und hielt diese durch einen zweiten Asbestpfropfen  $P'$  fest. (Mit dieser Anordnung war das Präparat dargestellt, welches ich an Herrn Prof. Groth schickte und welches von Herrn Stevanović in dieser Zeitschr. 37, 245 beschrieben wurde.) Bessere Erfolge kamen durch Anwendung grober Kupferspähne und selbst dickerer Stücke des Metalles, welche bei  $C$  so eingebracht sind, dass zwischen ihnen und dem Asbestpfropfen  $P$  ein freier Raum von 2—3 cm Länge bleibt. In diesem Falle ist der zweite Pfropfen  $P'$  überflüssig, wurde aber dennoch beibehalten. Liegt nämlich das Metall zu nahe am Asbest, so wachsen die Krystalle in denselben hinein. Eines meiner besten Präparate — d. h. mit den grössten Krystallen — ist solcher Gestalt mit dem Asbest verwachsen und unansehnlich.

**Ziel der Versuche.** Von Anfang an war mein Bestreben dahin gerichtet, nicht nur messbare Krystalle des Domeykit darzustellen, als vielmehr die isomorphe Vertretbarkeit einerseits des Kupfers durch Nickel, Kobalt und Silber, andererseits des Arsens durch Antimon innerhalb des Moleküls 3 : 4 experimentativ darzuthun. In wie weit dieses gelungen ist, wird aus der Beschreibung der einzelnen Versuche ersichtlich werden.

# 1. Einwirkung von Arsendämpfen auf reines Kupfer. Domeykit.

Versuch vom 18. Januar 1904.

a) Grobe Kupferspähne von Raffinat mit 99,84 Kupfer sind bei *C* (Fig. 2) in der in der Figur dargestellten Lage im Rohre eingelegt. Der Contactstift *w* ist so angelegt, dass das Arsen reichlich verdampft, während der andere Stift *w'* so gelegt ist, dass die Temperatur des erhitzten Kupfers nahe bei der unteren Grenze liegt, d. h. bei ca. 500° C. Man sieht sofort glänzende Blätter aus dem Kupfer herausschieszen, welche sich parallel der Rohraxe anordnen und nach und nach den ganzen freien Raum zwischen Metall und Asbestpfropfen erfüllen, etwa so wie es die Figur bei *D* gröblich andeutet. Die blättrigen Massen waren sogar bis in den Asbest vorgedrungen. Sie glichen sehr dem Sublimat von Arsen im Kolben. Die Kupferbestimmung in dem Materiale in nächster Nähe des Asbestes ergab jedoch 72,9%, genau der Zusammensetzung des Domeykits entsprechend. Das Arsen wird von dem Kupfer geradezu verschlungen; denn nur die der Arsenströmung zunächst liegenden Spitzen der Kupferspähne sind afficirt; alles Uebrige bleibt kupferblank. Die Erscheinung war mir auffallend. Sie zeugt von einer ausserordentlichen molekularen Thätigkeit, wie solche mir nur zwischen Flüssigkeiten oder Gasen bekannt war, nicht aber an fester Substanz, welche erst bei über 900° C. verflüssigt. Nicht einmal das Wachsthum einer Pflanze, obwohl im Erfolge ähnlich, lässt sich mit diesem Vorgange vergleichen. Denn die aufwärts und ausserwärts drängenden Zellen bauen sich aus dem flüssigen Saft und der umgebenden Luft auf. Ich kann mir zweierlei vorstellen. Einmal kann das Wachsen des Domeykits von der Wurzel aus geschehen, indem sich auf dem Kupfer die Arsenidmoleküle zu einem Krystalle aneinanderlegen, und dass alsbald dieser Krystall von einem dahinter sich bildenden, neuen, vorgeschoben wird. Anderen Falles aber, dass die Kupferionen als solche, und zwar im

Fig. 3.

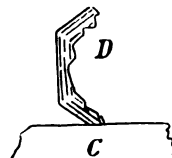


festen Zustande, wandern können, wie sie es unzweifelhaft im flüssigen Zustande zwischen zwei Elektroden im Stromkreise thun. Der vorliegende Versuch kann beiderseitig gedeutet werden, vielleicht eher nach ersterer Vorstellung, wobei ein Vorwärtsschieben der fertigen Krystalle angenommen ist. Allein andere Versuche scheinen mir nur die zweite Deutung — die Ionenwanderung — zuzulassen. In beistehender Fig. 3 habe ich naturgetreu das Product eines solchen Versuches nachgebildet. *C* ist ein Kupferdrehspahn. Von der Spitze des Spahnes leitet ein dünner Stiel *S* zu dem grossen Domeykitkrystalle *D* (Habitus dünntafelförmig), dessen eine Seite nicht ganz fertig gebildet ist. Von der Kante dieses Krystalles führt ein Stiel *S'* zu dem ringsum ausgebildeten Krystalle *D'*. Ein einfaches Vorschieben kann man hier nicht annehmen. Es ist nur möglich,

dass die Krystalle durch den Stiel wuchsen und dieses ist nur denkbar mit Annahme einer fortwährenden Ionenwanderung des Kupfers von der Spitze des Spahnes durch den schon gebildeten Domeykit hindurch. D. h. also: die Wanderung bedingt vollständige molekulare Beweglichkeit der Kupferionen in dem festen Domeykit. Der Stiel kommt mir vor wie die Nabelschnur, mittelst welcher der Fötus sich nährt. Die auf der Spitze stehenden pyramiden- und klobenförmigen Gebilde, welche weiter unten in Fig. 6 dargestellt sind, lassen sich in ihrem Wachsthum gleichfalls nur auf diese Weise erklären. Ein Analogon in umgekehrter Richtung kann man vielleicht in der Aufnahme des Kohlenstoffes durch weiches Eisen erkennen, dem sogenannten Cementirungsprocesse oder Härtungsprocesse, wobei sich das Carbid  $Fe_3C$  bildet. Hier finden wir die Kohlenstoffionen auf der Wanderung nach innen. Diesem Vorgange fehlt aber das lebhafteste, dem Arsen Entgegenstürmen der Kupferionen. Uebrigens darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass der Kupferspahn *C* ganz kupferblank blieb. Alles Wachsen und alle Arsenidbildung fand ausschliesslich an der Spitze statt. Andere Metalle verhalten sich anders, bei ihnen findet das Wachsthum des Arsenides, wie bei dem Eisencarbid, nach innen statt. Dem Kupfer eignet daher ausschliesslich diese ausgezeichnete Beweglichkeit der starren Moleküle. Sollte nicht die hervorragende Leitungsfähigkeit des Kupfers für Electricität sowohl als Wärme mit dieser Beweglichkeit zusammenhängen?

b) Legt man die Contactstifte derart, und vermindert man die Stromstärke entsprechend, dass sich nur wenig Arsen in der Zeiteinheit verflüchtigt und dass der Kupferspahn gerade unterhalb der Temperatur der dunkeln Rothgluth steht (der Apparat ist im ganz verdunkelten Raume aufgestellt — man erhitzt bis zum dunkelsten Glühen und schwächt dann den Strom, bis der Spahn unsichtbar wird), so entwickeln sich die Domeykitkrystalle als äusserst dünne, hexagonale Blättchen, welche man unter dem Fadenkreuze des Mikroskopes messen kann. Oft sind die Krystalle nur theilweise ausgebildet, wie in nebenstehender Fig. 4. In diesem Falle stehen die Krystalle büstenförmig am Präparate, stets normal auf der Kupferfläche. Man bemerkt zuerst vereinzelte Krystalle aus dem Spahne oder Drahte herauswachsen, stets zunächst der Arsenquelle. Nach und nach kann die ganze nach oben gerichtete Seite sich mit Kryställchen bedecken. Letztere sind mit dem Kupfer nur an einem kleinen Punkte (rudimentärer Stiel) verbunden, so dass man sie leicht wegblasen kann. Grössere, flächenreiche Krystalle wurden unter diesen Versuchsbedingungen niemals erhalten. Die grössten, bis 5 mm breiten Krystalle wurden in einem 24stündigen Versuche erhalten, im Asbestpfropfen, also an heisser Stelle in kräftiger Nahrung. Diese Krystalle sind ringsum ausgebildete Tafeln mit sämtlichen Flächen

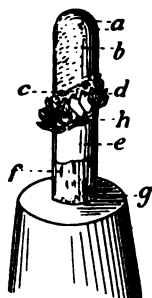
Fig. 4.



der Prismen- und der Pyramidenzonen. Sie eignen sich aber nicht zur Messung wegen starker Streifung.

c) Versuch vom 14. Januar 1904. Als Versuchsobject diente ein starker Kupferdraht (8 mm dick). Dessen eines Ende wurde mit Asbestschnur umwickelt, so dass ein Stöpsel entstand, welcher den Draht wagrecht in der Rohrax festhielt, so dass die Krystalle ringsum ungehindert

Fig. 5.



wachsen konnten. Das freie Ende (a) stand ca. 2 cm vom Asbestpfropfen (P) ab. Im Verlaufe von 14 Stunden hatte der Draht das Aussehen gewonnen, wie ihn annähernd die Fig. 5 zeigt. Das Ergebniss war nicht das erwartete, und zwar wahrscheinlich deshalb, weil in den Morgenstunden die Stromstärke gewachsen war durch Einschalten des Dynamo. Die Temperatur war über den beabsichtigten Punkt gestiegen. Man hatte ungewöhnlich grosse Krystalle erwartet. Anstatt derselben erschienen sieben verschiedene Zonen, deren jede eine andere Geschichte erzählt. Erste Zone bei (a) das freie Drahtende, dem Pfropfen (P) am nächsten, also

der grössten Hitze ausgesetzt. Hier hatte ich am Abend viele blätterige Krystalle gesehen, und nun am Morgen zeigte sich eine mattgraue Fläche, sehr feinkörnig. D. h. also, die Krystalle waren geschmolzen und bildeten nunmehr eine dichte Kruste. Zweite Zone bei (b) ist stark metallglänzend hellgrau wie Antimon, zeigt eine Oberfläche bestehend aus unzähligen Krystallflächen. Bei niederer Temperatur, aber immer noch schmelzflüssig, hatten diese Ansätze der Krystallisation stattgefunden. Die dritte Zone bei (c) ist sehr schmal. Sie zeigt sehr glänzende, aber kleine Kryställchen vom dicktafelförmigen, flächenreichen Typus. Die vierte Zone bei (d) besteht aus grossen hexagonalen Tafeln, dem dünnen Typus angehörend. Sie gleicht einer Spitzenkrause, und da die grossen Krystalle im diffusen Lichte schwarz scheinen, so entsteht ein prächtig schöner Gegensatz. Diese Zone markiert das Temperaturminimum, bei welchem die Kupferionen mobil sind. Die fünfte Zone bei (h) ist schmal wie (c), aber mattgrau und besteht aus winzigen Blättchen, deren Gesammtheit also einen sammetartigen Eindruck hervorbringt. Es hat hier wahrscheinlich an beidem gemangelt, an Arsen sowohl als an beweglichen Kupferionen. Die sechste Zone bei (e) ist rein kupferfarbig aber matt, während bei (f) als siebente Zone der rothe Anlauf von Kupferoxydul hervortritt.

d) Eine natürliche Stufe, bestehend aus Quarz mit aufsitzenden Krystallen von gediegenem Kupfer nach Quarz, ca. 6 cm lang und 2,5 cm breit, diente als Versuchsobject in einem entsprechend weiten Verbrennungsrohre. Die Einwirkung dauerte 36 Stunden. Aus dem gediegenen Kupfer wuchsen massenhafte Domeykitkrystalle des dicktafelförmigen Typus, derart dass die ganze Oberseite der Stufe davon bedeckt ist. An diesem Unicum ist die

künstliche Natur durch den Quarz derart maskirt, dass Niemand an dem natürlichen Ursprunge zweifeln würde.

## 2. Einwirkung von Arsendämpfen auf Legirungen von Kupfer, Nickel und Kobalt. Mohawkit und Keweenawit.

Es wurde eine Legirung hergestellt, welche die drei Metalle im Verhältnisse des typischen Mohawkits enthielt. Also:

<i>Cu</i>	74
<i>Ni</i>	24
<i>Co</i>	5
	<hr/> 100

Die Legirung wurde in Stabform gegossen von rechteckigem Querschnitte, und Stücke dieses Stabes oder Feilspähne desselben unter wechselnden Verhältnissen von Temperatur und Arsenverdampfung der Einwirkung ausgesetzt.

Erster Versuch 18. December 1900. Das Versuchsobject sind Feilspähne auf den Asbestpfropfen geschüttet und dann durch Schütteln in wagerechter Lage etwas ausgebreitet, so dass der obere Theil des Rohres leer blieb und die Spähne den Dämpfen eine ebene Fläche darboten.

Es bildeten sich Krystalle vom dicktafelförmigen Typus mit vorherrschender Pyramide. Die Krystalle hängen seitlich zusammen, eine Kruste bildend, während darunter eine lose, hellgraue, glänzende krystallinische Masse sich ausschied. Ich hielt damals beides für wesentlich identisch. Als ich aber neulich, zum Zwecke dieser Mittheilung, das Präparat besichtigte, fiel mir auf, dass die Krystalle stark angelaufen waren, wie auch der natürliche Domeykit und Mohawkit es thun, während die losen Gebilde, von Anlauffarben ganz frei, den erstweiligen Glanz und die graue Farbe bewahrt hatten. Die Krystallkruste lässt sich von dem losen Materiale nicht völlig trennen. Die Analyse der beiden Substanzen ergab Folgendes:

Für die Krystalle (angewandt 0,2165 g):

<i>Cu</i>	66,37 : 63	= 1,0524	} 1,0939
( <i>Co</i> + <i>Ni</i> )	2,43 : 58,6	= 0,0415	
<i>As</i>	30,90 : 75	=	
	<hr/> 99,70		0,4420

Also: (*Cu*, *Ni*, *Co*) : *As* = 2,655 : 100.

Für das lose, nicht anlaufende Material (angewandt 0,2325 g):

<i>Cu</i>	44,30	: 63	= 0,7032	} 0,9854
<i>Ni</i>	12,54	} : 58,6	= 0,2822	
<i>Co</i>	4,00			
<i>As</i>	39,25	: 75	=	0,5230
	<u>100,09</u>			

Also  $(Cu, Ni, Co) : As = 1,88 : 1,00 = 2 : 1$ .

Dieses letztere Material ist hiernach Keweenawit, welch letzterer von mir kürzlich beschrieben wurde; ebenfalls auf Grube Mohawk auftretend (Am. Journ. Sc. Vol. XII, Dec. 1902. Auszug am Schlusse dieses Heftes S. 683).

Der natürliche Keweenawit ist nämlich selbst in der Luft des Laboratoriums in Jahresfrist nicht angelauten. Andererseits deutet das Verhältniss 2,655 : 1 auf ein mechanisches Gemenge von 3 : 1 mit 2 : 1 und da 2 : 1 12,5% Nickel aufweist, so kann man nicht mit Sicherheit annehmen, dass  $Ni + Co$  in den Krystallen im Verhältniss 3 : 1 enthalten ist. Im folgenden Versuche wurde dieser Punkt entschieden.

Versuch vom 24. December 1904. An Stelle der Feilspähne dienten zwei abgehauene Stücke der Legirung als Versuchsobject. Die Einwirkung bei niederer Temperatur dauerte 27 Stunden. Die Legirung hatte sich mit einer Kruste bedeckt, sehr feinkörnig und etwa 0,4 mm dick. Auf dieser Kruste standen rechtwinkelig viele sechseckige Blättchen mit kurzem Stiele, welche man mit einem feinen Pinsel abstreifen konnte. Mehrere wurden mit dem Fadenkreuze des Mikroskopes gemessen. Alle ebenen Winkel geben 60°. Dieses ausgesuchte reine Material gab (angewandt 0,0867 g):

$$\begin{array}{rcl} Cu & 69,34 : 63 & = 1,1002 \\ (Ni + Co) & 2,70 : 58,6 & = 0,0461 \\ As & 28,12 : 75 & = 0,3750 \\ \hline & 100,13 & \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} Cu & 69,34 : 63 & = 1,1002 \\ (Ni + Co) & 2,70 : 58,6 & = 0,0461 \\ As & 28,12 : 75 & = 0,3750 \end{array}} \right\} 1,4463$$

Also:  $(Cu, Ni, Co) : As = 3,06 : 1,00 = \text{Mohawkit}$ .

Es ist somit experimentell erwiesen, dass Nickel und Kobalt das Kupfer isomorph vertreten können in dem 3 : 1-Moleküle. Aus beiden Versuchen ergeben sich ferner die Sätze:

Erstens: Die drei Metalle verbinden sich nicht mit dem Arsen im Verhältnisse der Legirung: Kupfer springt vor, die anderen bleiben zurück. Man kann dieses Verhalten auch folgendermassen ausdrücken: Unter gleichen Umständen ist die Beweglichkeit des Kupferions annähernd sechsmal grösser als die des Kobalt- und Nickel-Ions. Denn in der Legirung ist das Verhältniss von  $Cu : Ni + Co = 4 : 1$ , in den Krystallen aber  $= 25 : 1$ .

Zweitens: Die drei Metalle, zusammen den Arsendämpfen ausgesetzt, streben nach der Bindung 2 : 1, während Kupfer allein nach der Bindung 3 : 1 hinstrebt. Krystalle des Verhältnisses 2 : 1 wurden nicht erhalten; sie liegen aber durchaus im Bereiche des Möglichen. Versuche nach dieser Richtung sind in Aussicht genommen.

### 3. Einwirkung der Arsendämpfe auf Nickel, Kobalt und Eisen.

Zwei Würfel des käuflichen, also unreinen Metalles, wurden den Dämpfen ausgesetzt bei wechselnden Temperaturen. Keinerlei Auswachsen von Krystallen erfolgte. Es bildete sich eine mattgraue, sehr feinkörnige und dünne Kruste, welche nicht analysirt wurde, wahrscheinlich aber  $Ni_2As$  ist. Ganz ähnlich ist die Wirkung auf käufliches Kobalt. Die Ionenbeweglichkeit der beiden Metalle ist sehr schwach. Man möchte schliessen, dass in den vorhergehenden Versuchen Nickel und Kobalt von den Kupferionen gleichsam mitgeschleppt wurden. Ganz ebenso verhielt sich das Eisen.

### 4. Einwirkung der Arsendämpfe auf eine Legirung von Kupfer und Silber. Argentodomeykit.

Versuch vom 22. und 23. Januar 1904. Das Versuchsobject war ein von einer vierkantigen Stange abgehauenes Stück einer Legirung 4 Kupfer : 4 Silber. Das Stück war ca. 15 mm breit, 25 mm lang, 8 mm dick. Die Krystalle wuchsen aus diesem Materiale dem Arsen entgegen fast eben so schnell wie aus reinem Kupfer. Sie sind tafelförmig und von mittlerer Dicke. Die Prismenflächen sind meistens hohl (man vergleiche Fig. 10 in der folgenden Beschreibung von Dr. Wright). Zunächst der Mutterlegirung liegt eine Zone von silberweissen Krystallen vom gleichen Typus und Symmetrie, welche sehr abstachen gegen die schwarzgrauen Krystalle. Der Versuch hatte Sonnabend Vormittag angefangen und um 6 Uhr Abends hatte das Wachsthum der Krystalle erfreuliche Fortschritte gemacht. Ich hoffte aber auf sehr grosse Krystalle und liess deshalb den Strom bis Montag Morgens einwirken. Am Montag war der Strom so schwach, dass das Rohr sich eben noch warm anfühlte. Der Accumulator war über Sonntag abgelaufen. Diesem Zufalle verdanke ich das schöne und interessante Präparat, welches jetzt in meiner Hand ist. Denn Sonnabend Abend waren weisse Krystalle nicht vorhanden gewesen. Diese letzteren hielt ich nunmehr für das Silberarsenid. Die Analyse aber gab:

<i>Cu</i>	80,47 : 63	= 1,2773	} 1,3015
<i>Ag</i>	2,60 : 107,6	= 0,0242	
(Differenz) <i>As</i>	16,93 : 75	=	0,2257
	100,00		

Also: (*Cu*, *Ag*) : *As* = 5,77 : 4 = 6 : 4 = Argentoalgonid.

Die dunkelgrauen Krystalle haben die Zusammensetzung:

<i>Cu</i>	70,4
<i>Ag</i>	2,3
(Differenz) <i>As</i>	27,3
	100,0

Also: (*Cu*, *Ag*) : *As* = 3 : 4.

Diesen Körper nenne ich *Argentodomeykit*. Dessen Auffindung in der Natur ist lediglich eine Frage der Zeit. Die Verbindung ist mit dem *Stromeyerit* zu vergleichen, in welchem Kupfer und Silber sich in allen Verhältnissen ersetzen. In der krystallographischen Beschreibung wird man finden, dass das Silber die Winkelwerthe wesentlich beeinflusst.

Das Auftreten des *Algodonit* erkläre ich mir folgendermassen. Die Form der Krystalle ist identisch mit der des *Domeykit*, folglich ist der *Algodonit* pseudomorph nach *Domeykit*. Der *Algodonit* verdankt seine Entstehung einem Rückgangsprocesse. Als nämlich die Temperatur mit der schwindenden Stromstärke langsam und stetig niederging, wurde die Arsenatmosphäre mehr und mehr verdünnt, während die Beweglichkeit der Kupferionen fortbestand. Sie drangen deshalb in die nächstgelegenen *Domeykit*moleküle ein und verwandelten diese in *Algodonit*. Der Umstand, dass die *Algodonit*krystalle nur zunächst dem Kupfer auftreten, verleiht der Hypothese kräftige Stütze.

Versuch vom 5. und 6. Januar 1904. Als Versuchsobject dient eine Legirung 94 Silber, 6 Kupfer. Man wollte sehen, ob ein *Argentodomeykit* mit überwiegendem Silbergehalte erhaltbar sei. Das Object war ein massives Stück von unregelmässiger Gestalt. In den ersten Stunden der Einwirkung zeigte sich keine Veränderung. Die Legirung schien sich zu verhalten, wie Nickel. Dann fingen die Ecken und Kanten an sich abzurunden und gegen Abend trat vollkommene Schmelzung ein. Die Temperatur war unter dunkler Rothgluth, wahrscheinlich nicht über 450° C. Bei Kerzenlicht durch das Glas hindurch beobachtet erschien das Object wie ein grosser, bewegter Quecksilbertropfen. Am folgenden Morgen war der Tropfen fest geworden (geschwächer Strom). Keinerlei Ansatz von Krystallen. Die Substanz zersprang unter dem Hammer und war etwa von der Zähigkeit des natürlichen *Algodonites*. Die Bruchfläche zeigte Spaltungsflächen und eine lichtgraue Farbe. Die Analyse gab (0,4795 g):

$$\begin{array}{rcl} \text{Ag} & 74,32 : 107,6 = 0,688 & \} 0,963 \\ \text{Cu} & 4,72 : 63 = 0,075 & \\ \text{(Differenz) As} & 20,96 : 75 = & 0,273 \end{array}$$

Also:  $(\text{Ag}, \text{Cu}) : \text{As} = 2,79 : 1,00.$

Es giebt demnach ein Molekül  $\text{Ag}_3\text{As}$ , aber auch ein solches  $\text{Ag}_2\text{As}$ . Denn das gefundene Verhältniss entspricht etwa den Zahlen  $4\text{Ag}_3\text{As} + \text{Ag}_2\text{As}$ .

Versuch vom 24. Januar 1904. Object ist ein Stück der Legirung  $1\text{Cu} + 1\text{Ag}$ ; ca. 5 g. Dauer der Einwirkung 14 Stunden. Die vordere und obere Aussenfläche des Metalles fand sich mit Krystallen bedeckt. Die Krystalle gehören zum dicktafeligen Typus, sind aber stark gestreift und gedrungen, nicht freistehend, sondern seitlich zusammengewachsen, eine



abspringende Kruste bildend. Die Unterseite der Kruste ist feinkörnig; ähnlich der bei der Kupfer-Nickellegirung beschrieben.

Die Analyse gab (angewandt 0,3057 g):

<i>Cu</i>	55,87 : 63 = 0,887	} 1,026
<i>Ag</i>	15,04 : 107,6 = 0,139	
(Differenz) <i>As</i>	<u>29,12</u> : 75 =	0,388
	100,00	

Also:  $(Cu, Ag) : As = 2,65 : 1,00$ .

Dieses entspricht einem Gemenge  $5(Cu, Ag)_3As + 3(Cu, Ag)_2As$ , d. h. ich nehme an, dass die Krystalle  $(Cu, Ag)_3As$ , die feinkörnige Unterseite aber  $(Cu, Ag)_2As$  ist.

Versuch vom 21. Januar 1904. Object ist die gleiche Legirung. Einwirkung 24 Stunden. Die Temperatur war eben richtig getroffen, das Präparat sehr schön. Zu oberst ein Wald von fast freistehenden Krystallen des tafelförmigen Typus, mittlere Dicke. Darunter eine Lage hellgrauer, feinkörniger Substanz. Unter dieser eine schmale, silberweisse Zone und darunter die kupferrothe Legirung. Das Wachsthum ist durchaus in axialer Richtung dem Arsenstrome entgegen.

Die ausgesuchten Krystalle gaben:

<i>Cu</i>	62,02 : 63 = 0,9844	} 1,0882
<i>Ag</i>	11,21 : 107,6 = 0,1038	
(Differenz) <i>As</i>	<u>26,77</u> : 75 =	0,3569

Also:  $(Cu, Ag) : As = 3,05 : 1,00$

d. h. reiner, typischer Argentodomeykit. Man sieht aber auch, dass Kupfer und Silber sich im Verhältnisse 63 : 107,6 vertreten, d. h. dass das Kupfer einwerthig ist, somit also  $Cu_3'As'''$  das gesättigte Molekül darstellt, und warum Domeykit sich mit Vorliebe bildet. Dagegen bleibt mir unerklärlich, warum der geschmolzene Domeykit, in Arsendämpfen eingehüllt, Arsen aufnimmt und in  $Cu_2As$  übergeht, während man gerade das Umgekehrte vermuthen sollte, nämlich, dass sich aus dem übersättigten Molekül das normale bei höherer Temperatur herstellen würde. Da in meinen Versuchen der Arsendampf nur unter atmosphärischem Drucke stand, so kann es nur osmotischer Druck sein, welcher die Arsenionen in das gesättigte Arsenid hineindrückte. Die silberweisse Zone ist ein augenscheinlicher Beweis für den bedeutenden Unterschied in der Ionenbeweglichkeit des Kupfers und Silbers. In dieser Hinsicht wäre es von Interesse zu wissen, ob die äussersten Krystalle und die hintersten Krystalle gleichen Silbergehalt haben. Da aber die hierdurch gewonnene Kenntniss eine Zerstörung des Präparates bedingte, so begnügte ich mich mit dem aus der Analyse sich ergebenden Durchschnittsgehalte.

Versuch vom 28. Februar 1904. Object die gleiche Legirung. Möglichst niedere Temperatur. Einwirkung 48 Stunden, worin jedoch gewisse Temperaturschwankungen unvermeidlich waren. Das dem Arsen zunächst liegende Ende zeigt sich als geschmolzene, bläulichgraue krystallinische Masse. Am entgegengesetzten Ende finden sich sehr kleine glänzende Kryställchen. Letztere gehören zum pyramidalen Typus, sind in der Hauptaxe stark verlängert durch fortgesetztes Auftreten des Prisma und der spitzen Pyramide, zeigen aber an der Spitze die Grundpyramide. Zur Analyse nicht hinreichend. Die geschmolzene Masse ergab (angewandt 0,3412 g):

<i>Cu</i>	40,94 : 63 = 0,650	} 0,989
<i>Ag</i>	36,62 : 107,6 = 0,339	
(Differenz) <i>As</i>	22,44 : 75 =	0,2992
	<hr/> 100,00	

Also: (*Cu, Ag*) : *As* = 3,3 : 1,00.

Dieses ist der einzige Fall, in welchem das Metall vorherrscht, also eine vorhandene Bindung  $M_4As$  oder  $M_6As$  wahrscheinlich ist, gemengt mit  $M_3As$ .

### 5. Einwirkung von Arsendämpfen auf Kupferantimonlegirungen. Stibiodomeykit.

Lässt man Arsendämpfe auf eine Legirung  $Cu_6Sb$  ( $Cu = 75,6$ ,  $Sb = 24,4$  oder  $Cu = 3,4$ ,  $Sb = 1$ ) einwirken, so könnte man vermuthen, dass ein Arsen sich addire und zwei Moleküle  $Cu_3(Sb, As)$  entstünden. Wählte man hingegen die Legirung  $Cu_3Sb$ , so könnten ebenfalls durch Kuppelung zwei Moleküle  $Cu_3(Sb, As)$  entstehen. Immerhin unter der Voraussetzung, dass eine überwiegende Neigung der Elemente nach einer derartigen Bindung besteht.

Versuch vom 1.—3. Februar 1904. Object ist die Legirung  $Cu_3Sb$ , welche eine graue, auf dem Bruche blättrige Masse darstellt. Der Versuch ist auf möglichst niedrige Temperatur gestellt. In dem absolut dunkeln Zimmer kann man die dunkle Gluth der Drahtwindung eben sehen. Es entwickeln sich grosse, tafelförmige Krystalle in der Richtung der Rohrxaxe. Der Habitus ist identisch mit dem bei niederer Temperatur entstehenden Domeykit.

Die Analyse der Krystalle giebt (0,1421 g):

<i>Cu</i>	69,34
<i>Sb</i>	1,26
(Differenz) <i>As</i>	29,40
	<hr/> 100,00

Also:  $Cu : (As, Sb) = 2,76 : 1,00$ .

Hieraus ergibt sich zweierlei. Einmal, dass Arsen sich der Antimonlegirung nicht addirt, dass im Gegentheile die vorzugsweise Anziehung von Kupfer und Arsen sich kundgiebt, welche man bei den Metalllegirungen bemerkte, und dass die Ionenbeweglichkeit des Antimons sehr gering ist, wenigstens bei der gegebenen niederen Temperatur. Andererseits spricht das Atomverhältniss für eine andere Bindung als 3 : 4, d. h. eine gemischte Bindung. Ein mechanisches Gemenge ist ausgeschlossen, zum wenigsten unwahrscheinlich, denn die Grösse der Krystalle erlaubte eine vollkommene Auswahl. Nimmt man an, dass das Antimon mechanisch von dem Kupferarsenide umhüllt sei, also nicht dem Moleküle angehört, so wird das Verhältniss  $Cu : As = 2,82 : 4,00$ . Auch dieses ist zu weit von 3 : 4 abstehend. Man wird auf eine molekulare Mischung hingedrängt. Die Untersuchung der den Krystallen hinter- und unterliegenden Substanz brachte einigermassen Aufklärung. Diese Substanz besteht aus losen, eckigen Körnern, nicht schuppig, blättrig, wie die Krystallsubstanz. Die Farbe ist dunkelgrau.

Die Zusammensetzung gab (angewandt 0,0570 g):

Gefunden: $CuO$	0,0393	$Cu$	$55,44 : 63 = 0,8800$
$Sb_2S_3$	0,0028	$Sb$	$3,51 : 122 = 0,0287$
$As_2S_3$	0,0480	$As$	$40,66 : 73 = 0,5421$

Also:  $Cu : (As, Sb) = 880 : 574 = 3,08 : 2$ .

Ein neues, unerwartetes Verhältniss. Nach meinem Dafürhalten ist es reell, nicht etwa ein Gemenge von 4 : 4 und 2 : 4, was immerhin möglich wäre. Die Krystalle bestehen aus  $10 \times (3 : 4) + (3 : 2) = 2,75 : 1$ . Der zehnfach überwiegende Domeykit bestimmt natürlich die Form und den Habitus. Dem Antimon kommt die Rolle zu, das Arsen in die Bindung 3 : 2 zu drängen, ohne wesentlich in diese selbst einzutreten.

Versuch vom 4. Februar 1904. Object ist dieselbe Legirung  $Cu_3Sb$ . Die Temperatur ist höher, ca.  $550^\circ C.$ , die Einwirkung dauert 36 Stunden. Man erhielt zweierlei Producte. Dem Arsen zunächst eine stark glänzende graue Masse, anscheinend aus geschmolzenen Krystallen bestehend. Beim Abbrechen zeigte sich diese Masse als zweitheilige Kruste, einen leeren Raum begrenzend; die zwei Lagen der Kruste nicht trennbar. Dieses Material sei mit  $a'$  bezeichnet. Das zweite Product besteht aus Krystallen, dem Domeykittypus angehörend, sowohl vom dünn- als dicktafeligen Habitus. Fast alle Krystalle weisen abgerundete Ecken und Kanten auf, also anfangende Schmelzung. Ein Theil dieser Krystalle wurde abgebrochen und ist mit  $a$  bezeichnet.

Analyse des Materials  $a$  (0,4804 g). Viele einzelne Plättchen und Platten, aber auch mehrere zusammengewachsen.

<i>Cu</i>	69,79 : 63 =	1,1078
<i>As</i>	20,32 : 75 = 0,2709	} 0,3509
<i>Sb</i>	9,74 : 122 = 0,0800	
	<u>99,85</u>	

Also:  $Cu : (As, Sb) = 3,41 : 1,00$ .

Ich schliesse aus diesem Ergebnisse: 1) Antimon kann bei hinreichender Temperatur das Arsen im Domeykitmoleküle in wechselnder Menge isomorph vertreten. Der Name Stibiodomeykit ist zur Bezeichnung dieser isomorphen Körper wohl geeignet. 2) Höhere Temperatur vermehrt die Beweglichkeit der Antimonionen.

Analyse des Materiales *a'* (0,4823 g):

<i>Cu</i>	45,10 : 63 = 0,7158	} 0,5428
(Differenz) <i>Sb</i>	36,83 : 122 = 0,3019	
<i>As</i>	18,07 : 95 = 0,2409	
	<u>100,00</u>	

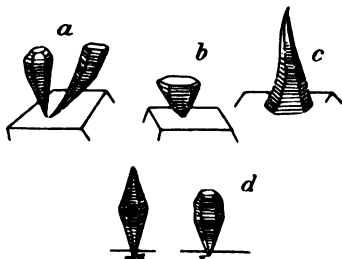
Also:  $Cu : (Sb, As) = 1,32 : 1,00 = 4 : 3$ .

Ich deute mir dieses so, dass die dünne äussere Kruste aus 1 : 1 und die innere Kruste aus 3 : 2 besteht,  $1 : 1 + 3 : 2 = 4 : 3$ ; 1 : 1 ist allerdings hypothetisch.

Versuch vom 7. Februar 1904. Object ist ein Bruchstück der Legirung  $Cu_3Sb$ . Bestreben ist nach Innehalten einer Temperatur, welche zwischen den Temperaturen der beiden vorhergehenden Versuche liegt. Dauer des Versuches 40 Stunden. Man muss sich erinnern, dass unter bestehenden Umständen eine gleichbleibende Temperatur nur durch fortgesetzte Bewachung möglich und deshalb unmöglich war. Der Versuch lieferte dreierlei Producte. 1) Eine dünne Kruste auf der Legirung, feinkörnig, grau. 2) Darüber eine Lage dicker Krystalle von starkem Glanze und hellgrauer Farbe. Diese Krystalle liefern der starken Streifung halber

keine vergleichbaren Winkelwerthe, denn abgesehen von der Streifung sind die Flächen gerundet. 3) Schlanke, sehr spitz verlaufende pyramidale Krystalle von hexagonalem Habitus, ganz unmessbar. Die Formen sind beistehend nachgezeichnet. Solche Formen wie *aa*, *bb* erinnern an Cyathophyllum. Formen wie *cc* sind kirchthurmartig, solche wie *dd* kolbenartig. Sie stehen meistens frei auf der Spitze, wie in der Zeichnung, bilden aber auch baumförmige Gruppen.

Fig. 6.



ad 1) Die dünne Kruste kann ohne weitgehende Zerstörung des Präparates nicht abgelöst werden.

ad 2) Eine theilweise Analyse mit 0,0533 g gab:

<i>Cu</i>	67,74 : 63 =	1,0752
<i>Sb</i>	1,02 : 122 = 0,0084	} 0,4252
(Differenz) <i>As</i>	31,26 : 75 = 0,4168	
	<hr/> 100,00	

Also:  $Cu : (As, Sb) = 2,529 : 1 = 5 : 2,$

d. h.  $4 \times (3 : 1) + 3 : 2 = 2,5 : 1 = 5 : 2.$

Da dieses Material durchaus krystallisirt ist, so wird man auch hier eine molekulare Mischung annehmen müssen und zwar von 3 : 1 mit 3 : 2, da der Domeykittypus ausgeprägt ist. Auffällig ist der geringe Antimon-gehalt.

ad 3) Die sonderbaren Gebilde sind so winzig, dass deren Gesamtmenge kaum 0,1 g betragen mag. Jegliches Opfer derselben fiel schwer; selbst die 3,97 mg, welche ich zur Analyse anwandte. Mit Salpetersäure zur Trockne verdampft löste sich der Rückstand in einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit Wasser ohne die geringste Trübung. Es können demnach nur geringe Spuren von Antimon vorhanden sein. Zum colorimetrischen Vergleiche der ammoniakalischen Lösung wurden 2,78 mg reinsten Kupferdrahtes abgewogen. (Beide Gewichte sind auf einer äusserst empfindlichen Kornwage abgewogen, welche noch 0,002 mg anzeigt.) Das Gewicht des Kupferdrahtes ist 0,7 der Krystalle. Die Lösung der letzteren ergab sich etwas intensiver als die Vergleichslösung. Die Justirung gab:

$$Cu = 72,0\%.$$

Somit sind die sonderbaren Gebilde reiner Domeykit und nicht Stibiodomeykit. Ob der auffallende Habitus dem nicht in den Krystallen, sondern nur in der Nachbarschaft vorhandenen Antimon oder einem anderen Einflusse zuzuschreiben ist?

## 6. Arsendämpfe und Zink.

Versuch vom 2. März 1904. Ein Stück käufliches sogenanntes chemisch reines Zink, von einem Stabe abgebrochen, diente als Object. Dauer des Versuches 20 Stunden. Die Oberfläche des Objectes hatte sich mit warzigen Erhöhungen bedeckt, ähnlich wie Psilomelan. Die Warzenkruste springt unter dem Hammer leicht ab und zerbricht dabei in blättrige Stückchen, welche dem Graphite gleichen.

Die Analyse gab (0,222 g):

<i>ZnO</i>	0,172 = 0,1381	<i>Zn</i>
somit <i>Zn</i>	62,20	
(Differenz) <i>As</i>	37,80	
	<hr/> 100,00	

Also:  $Zn : As = 959 : 504 = 1,902 : 1.$

Also:  $Zn_2As.$

Zink verhält sich demnach gegenüber dem Arsen, unter meinen Versuchsbedingungen, wie Nickel. Die normale Bindung ist 2 : 1, nicht 3 : 1.

### 7. Arsendämpfe und Blei.

Versuch vom 10. März 1904. Object ist ein Stück Probirblei. Die Einwirkung dauert 20 Stunden. Das Blei schmilzt, wie man erwarten muss und bleibt während der ganzen Versuchszeit flüssig. Das Product ist hämmerbar, bricht aber kurz ab, wenn man mit dem Meisel eine Kerbe haut und dann scharf umbiegt. Gleichmässiges, sehr feines Korn auf der Bruchfläche.

Die Analyse gab:	<i>Pb</i>	96,40
	<i>As</i>	3,75
		<u>99,85</u>

also:  $Pb : As = 9,27 : 1$  wie Whitneyit.

## Krystallographische Untersuchung.

Von

**F. E. Wright** in Houghton, Michigan.

Die im Vorhergehenden beschriebenen künstlichen Mineralien hat mir Herr Professor König lebenswürdigerweise zur krystallographischen Untersuchung anvertraut. Dieselben zeichnen sich durch hohen Metallglanz, zinnweisse bis stahlgraue Farbe, geringe Härte ( $H. = 3-4$ ) und muscheligen Bruch aus. Die gemessenen Krystalle sind alle ungefähr gleichgross, von ähnlichem Habitus, und ihre Dimensionen werden meistens durch Zehntel von Millimetern ausgedrückt. Die Beschaffenheit und Güte der einzelnen Krystallflächen ist nicht gleichmässig für die ganze Gruppe. Beim Domeykit sind sie gewöhnlich scharf, gut ausgebildet und geben einheitliche Reflexsignale am Goniometer, wodurch eine ziemlich genaue Bestimmung seiner Elemente erreicht wurde. Die Krystalle der übrigen Mineralien lassen dagegen vieles zu wünschen übrig. Ihre Flächen sind, wie die der meisten künstlichen Krystalle, oft so uneben und geben solch verwaschene, vielfache Reflexsignale, dass man aus dem Messungsergebnisse die Elemente des Minerals bloss annäherungsweise feststellen kann.

Die Messung geschah am Goldschmidt'schen zweikreisigen Goniometer (Modell 1904) mit Verkleinerung und mit elektrischem Bogenlichte als Lichtquelle der Goniometerlampe<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese elektrische Goniometerlampe besteht, wie in Fig. 7 abgebildet ist, aus einem Kasten (a) von russischem Eisenblech, der zum Schutze auf der Innenseite mit Asbestpappe überzogen ist, und einer elektrischen Bogenlampe (b). Die Rückseite

### Domeykit.

Die Messung von zwölf Domeykitkrystallen ergab das hexagonale System, holödrische Abtheilung, und im Ganzen die sieben folgenden Formen:

Buchst.:	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>z</i>	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>x</i>
Symbole: Brav.:	{0004}	{10 $\bar{1}$ 0}	{11 $\bar{2}$ 0}	{20 $\bar{2}$ 3}	{10 $\bar{1}$ 1}	{20 $\bar{2}$ 1}	{11 $\bar{2}$ 2}
Gdt.:	0	$\infty$ 0	$\infty$	$\frac{3}{2}$ 0	10	20	$\frac{1}{2}$

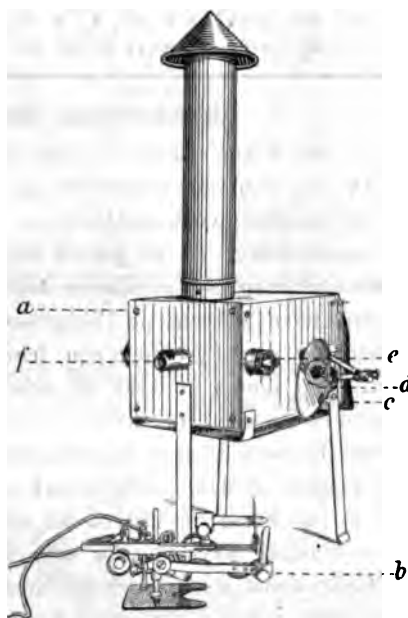
Ausserdem sind noch als unsichere Formen beobachtet worden:  $\frac{1}{2}$ 0 (?) {10 $\bar{1}$ 6} (?), welche einmal als kleine, scharfe, vielleicht vicinale Fläche (Krystall Nr. 4) auftritt; und  $\frac{1}{2}$ 1 {12 $\bar{3}$ 2}?, die einmal als kleine gerundete Fläche vorkommt (Krystall Nr. 3).

Element:  $p_0 = 1,0259 \pm 0,0006$   
 $a : c_{10} = 1 : 0,8885^1)$   
 $a : c_1 = 1 : 1,539.$

des Kastens wird offen gelassen, da dort die Lampe eingeschoben wird. Zum Schutze gegen das ausstrahlende Licht dient ein kleiner Vorhang aus schwarzem Tuch (*c*), den man nach Belieben vorschieben kann. Der Spiegel (*d*) und die Klappdeckel (*e*) werden beim Ablesen der Nonien zur Beleuchtung benutzt und sind direct einer Goldschmidt'schen Auergas-Goniometerlampe entnommen worden (vergl. diese Zeitschr. 1894, 28, 449. V. Goldschmidt, Neue Goniometerlampe). Als elektrische Lampe ist zu empfehlen die Colt'sche Lampe Nr. 10 mit Handbetrieb (zu beziehen durch die Firma J. B. Colt & Co., Chicago, Illinois, U. S. A., zum Preise von 40 Mk.). Zum Reguliren der Stromstärke (Helligkeit) dient ein Rheostat 5—18 Ampère. Ein Ammeter kann eingeschaltet werden, ist jedoch kaum nöthig. In dem Tubus (*f*) befinden sich zwei kleine blau und grün gefärbte Glasplatten, die das Licht abdämpfen und es für das Auge angenehm machen. Will man sehr starkes Licht haben, so kann man eine von den beiden Scheiben aus dem Schlitz im Tubus ausheben. Durch ein rundes Scheibchen von rothem Glas, welches im Klappdeckel (*e*) eingesetzt ist, werden die Kohlenstifte der Lampe beobachtet. Die elektrische Goniometerlampe leistet besonders gute Dienste bei der Messung von Aetzfiguren und winzigen Krystallflächen. Da man ihre Helligkeit reguliren kann, ist sie bei gewöhnlichen Krystallen ebenso brauchbar, wie die Gasgoniometerlampen.

<sup>1)</sup>  $a : c_{10}$  bedeutet das Axenverhältniss der Pyramide {10 $\bar{1}$ 1}40,  $a : c_1$  das der Pyramide {11 $\bar{2}$ 1}4. Vergl. V. Goldschmidt, Index der Krystallformen 1, 35.

Fig. 7.



Zur Bestimmung dieses Elementes wurde das Mittel der Winkel von 27 scharfen, einheitliche Reflexe gebenden Pyramidenflächen der verschiedenen Krystalle ohne Rücksicht auf den Formentypus genommen. Von diesen lieferte die Form  $\{10\bar{1}1\}10$  zwölf Flächen ( $\varphi = 30^{\circ} 0'$ ,  $\varrho = 45^{\circ} 44'$ , möglicher Fehler  $\pm 1'$ ), die Form  $\{20\bar{2}1\}20$  elf Flächen ( $\varphi = 30^{\circ} 0'$ ,  $\varrho = 64^{\circ} 4'$ , möglicher Fehler  $\pm 3'$ ) und die Form  $\{20\bar{2}3\}\frac{3}{2}0$  vier Flächen ( $\varphi = 30^{\circ} 0'$ ,  $\varrho = 34^{\circ} 23'$ , möglicher Fehler  $\pm 1'$ ).

Winkeltabelle.

$c = 1,539$ $\lg c = 018721$ $\lg a_0 = 005135$ $\lg p_0 = 004442$ $a_0 = 1,4255$ $p_0 = 1,0259$ ( $G_1$ )												
Nr.	Buchstab.	Symbol	Bravais	$\varphi$	$\varrho$	$\xi_0$	$\tau_0$	$\xi$	$\tau$	$x$ (Prismen) ( $x:y$ )	$y$	$d =$ $\lg \varrho$
1	$c$	0	0004	—	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	0	0	0
2	$?b$	$\infty$	1120	30° 0'	90 0	90 0	90 0	30 0	60 0	0,5773	$\infty$	$\infty$
3	$a$	$\infty 0$	1010	0 0	90 0	0 0	90 0	0 0	90 0	0	$\infty$	$\infty$
4	$v$	$\frac{3}{2}0$	2023	0 0	34 23	0 0	34 23	0 0	34 23	0	0,6840	0,6840
5	$p$	10	1011	0 0	45 44	0 0	45 44	0 0	45 44	0	1,0259	1,0259
6	$u$	20	2021	0 0	64 4	0 0	64 4	0 0	64 4	0	2,0518	2,0518
7	$?x$	$\frac{1}{2}$	1122	30 0	41 37	23 57	37 34	19 23	35 6	0,4443	0,7730	0,8885

## Beschreibung der einzelnen Flächen.

1) Die Form  $c\{0004\}0$  fehlte bloss an einem einzigen Krystalle (Nr. 9, Fig. 12). Sie zeigt eine scharfe hexagonale Begrenzung, einen hohen Metallglanz und ist meistens vollkommen eben. Bei den grossen Krystallen und weniger gut ausgebildeten ist sie jedoch häufig uneben und wellenförmig gerundet. Beobachtet man die messbaren Basisflächen unter einem mit Autocollimation eingerichteten Mikroskope (Vergrösserung 250 mal), so erscheinen sie bisweilen mit drei Systemen von feinen, sich unter einem Winkel von  $60^{\circ}$  kreuzenden Linien bedeckt zu sein, die parallel den äusseren Kanten des Krystalles laufen. Die Streifung ist jedoch gewöhnlich so fein, dass man sie mit blossem Auge nicht wahrnimmt und die Fläche für eben hält. Das Reflexsignal ist dann auch scharf und einheitlich.

2) Die Form  $a\{11\bar{2}0\}\infty$  ist eine seltene Fläche, kam nur einmal an einem einzigen Krystalle vor und dann als eine etwas gerundete Fläche. Ihr Reflexsignal war jedoch an ihrem richtigen Orte. Aus dem ganzen Verband halte ich sie für ziemlich sicher. Ihre Stellung am Krystalle ist in Fig. 11 wiedergegeben.

3) Die Form  $b\{10\bar{1}0\}\infty 0$ , die bei zehn der zwölf gemessenen Krystalle auftrat, war oft vollkommen eben und glatt, zeigte aber nicht selten eine parallel der Basiskante laufende Streifung, eine Erscheinung, welche gern



bei den hohlen skelettartigen Krystallen (Fig. 10) vorkommt und wahrscheinlich von der unvollständigen Ausbildung der Fläche herrührt.

Der Charakter der drei Pyramidenflächen  $z$ ,  $v$ ,  $p$  ist ein ziemlich constanter. Lange, schmale Flächen, die bisweilen eine feine Streifung parallel der Kante zur Basis zeigen, besonders bei den hohlen Krystallen. Die Form  $z$ ,  $\frac{2}{3}0$  trat bei dreien der zwölf gemessenen Krystalle auf;  $v$ ,  $40$  bei zehn derselben; die Form  $p$ ,  $20$  ebenfalls bei zehn und bei einem Krystalle (Fig. 10) als die einzige Pyramide.

Die Form  $x\{41\bar{2}2\}$ ,  $\frac{1}{2}$  erschien, wie die Form  $a$ , bloss einmal an demselben Krystalle (Fig. 11), wie jene als eine kleine etwas gerundete Fläche. Ihr Reflexsignal lag ziemlich genau an ihrem richtigen Orte. Ich halte sie für wahrscheinlich.

Fig. 8 giebt ein Gesamtbild aller vorkommenden Formen in gnomonischer Projection.

#### Formentypen.

Fig. 9 (Krystall Nr. 1, Dimensionen  $1,2 \times 1,2 \times 0,3$  mm) stellt den ersten häufigsten Typus des Domeykites dar. Flachtafelförmige Krystalle mit den Formen  $0$ ,  $\infty 0$ ,  $10$ ,  $20$ , die drei letzteren als dünne, scharfe, nicht selten parallel der Basis kante fein gestreifte Flächen.

Diese künstlichen Krystalle sind manchmal hohl und haben dann das Aussehen der Fig. 10 (Krystall Nr. 8, Dimensionen  $1,1 \times 1,0 \times 0,4$  mm). Der mittlere Theil der Prismenflächen ist noch nicht ausgefüllt, während die Basis vollkommen eben ist, obwohl in manchen Fällen von Papierdünne.

Fig. 8.

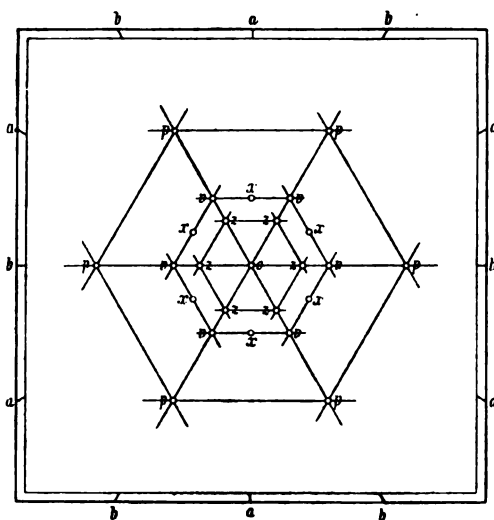


Fig. 9.

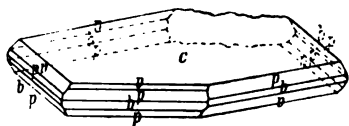
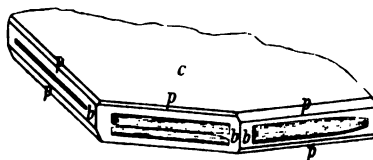


Fig. 10.



Die Pyramidenflächen sind gewöhnlich bloss als kleine Streifen vorhanden. Bei den hohlen Theilen der Prismenflächen scheint der Krystall aus vielen

dünnen, auf einander gelegten Blättchen zu bestehen — ähnlich dem Aufbau eines Biotitkrystalles.

Der erste Typus geht allmählich in einen dicktafelförmigen über, worin die Pyramidenflächen eine grössere Rolle spielen. Fig. 11 (Krystall Nr. 5, Dimensionen  $0,9 \times 0,9 \times 0,5$  mm). In einem Falle gelangte sogar die steile Pyramide  $p, 20$  mit  $b, \infty 0$  allein zur Ausbildung, Fig. 12 (Krystall Nr. 9, Dimensionen  $1 \times 0,5$  mm). Charakteristisch ist dann eine feine horizontale Streifung, die an allen Flächen des Krystalles erscheint. Gerundete Uebergangsflächen zwi-

Fig. 11.

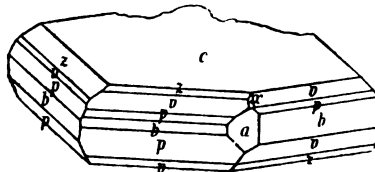
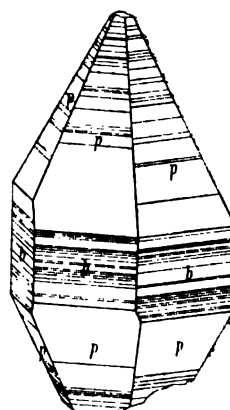


Fig. 12.



schen  $p$  und  $c$  sind an einem Krystalle beobachtet worden.

Von den gemessenen Krystallen gehörten Nr. 1 (mit den Formen  $c, v, p, b$ ), Nr. 7 mit  $(c, v, p, b)$ , Nr. 10 mit  $(c, v, p, b)$ , Nr. 12 mit  $(c, v, p, b)$  dem ersten Formentypus an; Nr. 8 mit  $(c, p, b)$  dem zweiten; Nr. 2 mit  $(c, z, v, p, b)$ , Nr. 3  $(c, v, p, b)$ , Nr. 4  $(c, v, \frac{1}{2}0?)$ ; Nr. 5  $(c, z, v, p, a, b, x)$ , Nr. 6  $(c, z, v, p, b)$ , Nr. 11  $(c, v, p)$  dem dritten und Nr. 9 mit  $(p, b)$  dem vierten Typus.

Entwicklung der Krystallformen<sup>1)</sup>. Eine Discussion der einzigen wichtigen Zone der beobachteten Formen am Domeykit zeigt, dass sie mit Ausnahme von  $v, \frac{2}{3}0$  normal entwickelt ist. Die Reihe lautet  $0 \frac{1}{2} 1 2 \infty$  mit  $c, 0$  und  $v, \infty 0$  als Primärknoten. Die Form  $\frac{2}{3}0$  gehört einer höher differenzirten Reihe an. Sie ist auch die seltenste der Pyramiden. Die Formen  $c, 0$  und  $b, \infty 0$  erscheinen am häufigsten.  $v, 10$  und  $p, 20$  sind ungefähr gleich entwickelt.

Die Krystalle des Domeykites laufen sehr leicht an, werden gewöhnlich irisirend und dann zur Messung untauglich. Bei den frischen Krystallen ist der Glanz metallisch, die Farbe der Flächen zinnweiss bis stahlgrau, häufig mit Stich ins röthliche in reflectirtem Lichte, schwarz in diffusem Lichte, der Bruch uneben muschelrig, spröde. Spaltbarkeit nach dem Prisma  $\{11\bar{2}0\} \infty$  unvollkommen aber deutlich. Andeutungen einer Spaltbarkeit oder Theilbarkeit nach der Basis, welches vielleicht von dem

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 28, 4—35, 449—454.

obenerwähnten, schaligen Bau herrührt. Das spezifische Gewicht wurde nicht bestimmt, da nicht genug Material vorhanden war, dasselbe genau zu ermitteln.

### Aetzversuche.

Bei diesen Versuchen sind bloss die Aetzfiguren auf der Basis beobachtet worden, weil diese Fläche als die grösste und vollkommenste im Stande ist, die krystallographische Natur des Minerals am klarsten darzulegen. Die anderen Flächen sind ausserdem bloss als dünne Streifen vorhanden und zeigen häufig eine starke horizontale Streifung, welche auf die Bildung der Aetzfiguren nur schädlichen Einfluss haben konnte.

Die Domeykitkrystalle mussten ihrer Kleinheit wegen bei der Aetzung auf eine besondere Weise behandelt werden. Zu dem Zweck leistete ein kleiner, aus Platindraht geflochtener Korb oder Behälter mit einem langen dicken Platindrahtgriffe guten Dienst. Bei den Aetzversuchen legt man den Krystall in das Körbchen und taucht das Ganze in die Säure ein. Mithilfe des Griffes kann man dann den Krystall später aus der Säure ausheben, rasch ins Wasser eintauchen und dadurch die Expositionszeit oder Einwirkungszeit der Säure auf eine Secunde genau messen.

Als Aetzmittel kamen  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{ClH}$  zur Anwendung. Die Einwirkung dieser beiden Säuren auf Domeykitkrystalle ist eine sehr verschiedene. Die Salpetersäure wirkt energisch ein und verursacht eine kräftige Gasentwicklung. Die Salzsäure dagegen greift ausserordentlich langsam ein (sogar in der Hitze) und verursacht keine Blasenentwicklung, färbt sich jedoch dabei allmählich gelb.

Salpetersäure. Mit dieser Säure wurden die besten Resultate mit einer kalten ( $15^\circ \text{C.}$ ) verdünnten Lösung von vier Theilen concentrirter Salpetersäure (70,6%, spezifisches Gewicht 1,426) mit fünf Theilen Wasser erzielt. Eine ganze Reihe verschiedener Concentrationen wurde versucht (von conc.  $\text{NO}_3\text{H}$  bis verdünnter 4 : 2 und noch weiter). Die Expositionszeiten variirten von 10 bis 120 Sec. Die erzeugten Aetzfiguren sind sehr klein, ungewöhnlich flach, scharf hexagonal in Form, gehen jedoch häufig, besonders bei zu langer Expositionszeit, in ein hexagonales Netzwerk von drei Systemen gerader, parallel den Randkanten des Krystalles laufenden Linien über. Vergleiche:

Fig. 13	Verdünnung 4 : 5,	Einwirkungszeit 30 Sec.,	Vergrösserung 40 ×
Fig. 14	- 4 : 5	- 20	- 60 ×
Fig. 15	- 4 : 5	- 40	- 40 ×
Fig. 16	- 3 : 4	- 60	- 60 ×

Die Salpetersäure scheint besonders stark parallel den Randkanten einzuzätzen. Die beste Expositionszeit bei einer Concentration von 4 : 5 ist 10—20 Sec. An einem Krystalle wurden bei einer Expositionszeit von 13 Sec.

sehr scharfe Aetzfiguren erhalten. Bei dieser Säure fängt die starke Blasenentwicklung so plötzlich an, dass der kleine Krystall dadurch sogar gehoben und in Bewegung gehalten wird.

Fig. 43.



Fig. 44.



Fig. 45.



Fig. 46.



Die Form der Aetzfiguren ist gewöhnlich hexagonal; doch kamen an einem Krystalle dreiseitige Figuren vor, deren schwach nach aussen gekrümmte Kanten parallel den Randkanten der Fläche liefen. Zu bemerken ist, dass bei einigen Krystallen eins der drei Systeme der obenerwähnten Aetzlinien in manchen Theilen des Feldes häufig weniger gut entwickelt ist wie die zwei anderen, in anderen Theilen das zweite u. s. w. (Fig. 45). Hier scheint die Regel zu gelten, dass in der Nähe einer Randkante das System von Linien fehlt, welches ihr parallel läuft. Die Randkante übt in solchen Fällen wahrscheinlich einen gewissen Einfluss darauf aus. Gewöhnlich sind jedoch alle drei Systeme von Linien ziemlich gleichmässig vorhanden (Fig. 46).

Die Aetzfiguren sind so klein, dass sie am Goniometer keine bemerkbaren Reflexsignale geben.

Salzsäure. Die Salzsäure wirkt bei allen Concentrationen äusserst langsam ein. Bei einem Versuche mit kalter  $HCl$  (ein Theil conc. 30,5%, spec. Gew. 1,1515 mit einem Theile Wasser, Expositionszeit 7 Min.) bildeten sich sehr kleine, scharf hexagonal begrenzte Aetzfiguren, die nicht unähnlich denen der durch Salpetersäure erzeugten sind. Die Kanten laufen ebenfalls den Randkanten parallel. Merkwürdig ist es, dass bei diesem chemischen Vorgange keine bemerkbare Blasenentwicklung stattfindet.

Das Fehlen von einem Systeme der geraden Linien in der Nähe einer ihnen parallelen Randkante wurde ebenfalls wie bei der Salpetersäure an einem mit  $HCl$  geätzten Krystalle beobachtet.

Durch obige Messungsergebnisse sowie durch die angestellten Aetzversuche ist die hexagonale Natur des künstlichen Domeykits ziemlich sicher bewiesen. Bei den folgenden Mineralien, Argentodomeykit, Stibiodomeykit und Mohawkit war die Basisfläche nicht so gut ausgebildet, dass man einwurfsfreie Aetzfiguren bekommen konnte.

Vor Kurzem hat Herr Dr. Stevanović die Resultate seiner Untersuchung an künstlichen Domeykitkrystallen beschrieben<sup>1)</sup>. Trotz »der anscheinend vollständigen hexagonalen Symmetrie der Messungen« betrachtet er die Krystalle als dem rhombischen System zugehörig und gründet seine Behauptung lediglich auf die Thatsache, dass nach seinen Beobachtungen »die Krystalle nur in einer Richtung spalten« (nach 100).

Ein sorgfältiges Durchsehen meinerseits des Domeykitmaterials zum zweiten Male bestätigte jedoch die oben erwähnte Spaltbarkeit nach drei Prismenflächen {11 $\bar{2}$ 0}. Bei gewissen Krystallen konnten sogar vollkommen hexagonal begrenzte Spaltstücke hergestellt werden (gleichseitige Dreiecke). Auf dem Goniometer wurde der Winkel zwischen zwei solchen Spaltungsflächen zu ca. 60° gemessen — die Basis war uneben und liess eine genaue Justirung des Krystalles nicht zu.

Die Elemente und Formen der von Herrn Dr. Stevanović gemessenen und als orthorhombisch gedeuteten Krystalle lauten:

Element:  $a : b : c = 0,5774 : 1 : 1,026$ .

Formen:

Buchst.:	$a$	$m$	$b$	$q(?)$	$e$	$g$	$r(?)$	$d$	$t(?)$	$p$	$v$	$z$
Miller:	001	110	010	0.5.12	023	011	043	021	041	111	112	113
Gdt.:	0	$\infty$	0 $\infty$	0 $\frac{5}{12}$	0 $\frac{3}{2}$	01	0 $\frac{1}{2}$	02	04	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$

Die Formen (0.5.12), (043) und (041) waren selten, schlecht ausgebildet und deswegen zweifelhaft.

Hexagonal gedeutet lassen sich obige Formen und Elemente wie folgt umrechnen:

1) Diese Zeitschr. 1903, 87, 245—246.

Element:

$$p_0 = 1,0206$$

$$a : c_{10} = 1 : 0,8838$$

$$a : c_1 = 1 : 1,534.$$

Formen:

Buchstaben:	<i>c</i>	<i>m, b</i>	<i>t(?)</i>	<i>d, p</i>	<i>g, v</i>	<i>r(?)</i>	<i>e, x</i>	<i>g(?)</i>
Bravais:	0001	10 $\bar{1}$ 0	40 $\bar{4}$ 1	20 $\bar{2}$ 1	10 $\bar{1}$ 1	40 $\bar{4}$ 3	20 $\bar{2}$ 3	5.0.5.12
Goldschm.:	0	$\infty$ 0	40	20	10	$\frac{4}{3}$ 0	$\frac{2}{3}$ 0	$\frac{5}{12}$ 0

### Argentodomeykit.

Die Krystalle des Argentodomeykit gehören ebenfalls dem hexagonalen System, holoëdrische Abtheilung, an. Im Ganzen wurden bloss vier Krystalle gemessen, da jeder Krystall etwas verschiedene Elemente aufwies — wahrscheinlich einem verschiedenen Gehalt an Argentodomeykit zuzuschreiben. Für die Form *p*, 20 der gemessenen Krystalle war:

- der Winkel  $\varphi = 65^\circ 14' \pm 29'$ ,  $p_0 = 2,167 \pm 0,047$  beim ersten,  
 - -  $\varphi = 65^\circ 8' \pm 20'$ ,  $p_0 = 2,158 \pm 0,032$  beim zweiten,  
 - -  $\varphi = 64^\circ 33' \pm 11'$ ,  $p_0 = 2,101 \pm 0,017$  beim dritten,  
 - -  $\varphi = 64^\circ 36' \mp 15'$ ,  $p_0 = 2,106 \pm 0,024$  beim vierten Kryst.

Obwohl diese Grössen innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken, so zeigen sie doch deutlich, dass das Eintreten des Silbers in den Domeykit eine Veränderung seines Elementes bedingt — die Pyramiden werden steiler. Leider war die Ausbildung der künstlichen Krystalle nicht eine solche, dass man aus ihrem Messungsergebnisse den procentischen Einfluss des Silbers im Domeykit bestimmen konnte.

Grösse der Krystalle und Charakter der Flächen wie beim Domeykit. Von den Pyramiden ist die Form *p*, 20 herrschend; die Form *v*, 10 kam nur bei einem Krystalle als ein feiner Streifen und die Form *x*,  $\frac{3}{2}$  gar nicht vor. Die Fläche *p*, 20 zeigt häufig eine schwache cylindrische Rundung, deren Axe parallel der Kante zur Basis läuft. Ihr Reflexsignal ist dann eigentlich ein kurzer Lichtzug, dessen mittlerer Theil der

Fig. 47.

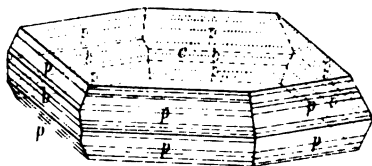
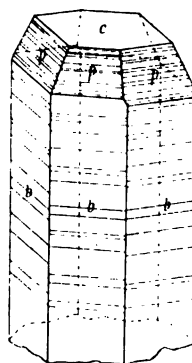


Fig. 48.



hellste Punkt ist und den Ort der Fläche anzeigt. Die Flächen zeigen regelmässig eine starke horizontale Streifung. Die Formtypen der Kry-

stalle sind aus den Figuren 17 und 18 (Dimensionen  $0,9 \times 0,9 \times 0,4$  und  $1 \times 0,5$  mm) ersichtlich.

Seinem Aussehen nach ist der Argentodomeykit von dem Domeykit kaum zu unterscheiden. Die Farbe ist dem Silberweiss vielleicht etwas näher. Die Krystalle laufen ebenfalls leicht an, werden irisirend.

### Stibi-domeykit.

Die künstlichen Präparate dieses Minerals weisen keine messbaren Krystalle auf. Die Flächen sind alle uneben und zum Messen ungeeignet. Beim Durchsehen der erhaltenen Stufen erkennt man jedoch zwei verschiedene Formentypen. Der eine Typus ist dünntafelförmig, wobei die Basis die herrschende Fläche ist und die übrigen Flächen fast nicht entwickelt sind. Die Krystalle des zweiten Typus sind langprismatisch, oft spießförmig. Die horizontal gestreiften Prismenflächen zeigen dabei entweder eine scharfe Zuspitzung oder eine Verdickung nach oben, wodurch dann der Krystall einer auf ihren Kopf gestellten Flasche nicht unähnlich wird.

Farbe, hell stahlgrau, schwer anlaufend. Bruch muscheliger. Härte 3—4.

### Mohawkit.

Die künstlichen Krystalle des Mohawkits sind sehr klein und nicht so gut ausgebildet wie die des Domeykits. Am Goniometer geben ihre Flächen undeutliche und vielfache Reflexe, welche eine genaue Bestimmung der Elemente nicht zulassen. Die Messung ergab wieder das hexagonale System, holoëdrische Abtheilung, mit den folgenden beobachteten Formen:

Buchstabe:	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>z</i>	<i>v</i>	<i>p</i>
Symb. Gdt.:	0	$\infty$	$\infty 0$	$\frac{1}{2} 0$	10	20
Brav.:	0004	11 $\bar{2}$ 0	10 $\bar{1}$ 0	20 $\bar{2}$ 3	10 $\bar{1}$ 1	20 $\bar{2}$ 1

mit dem Element:

$$p_0 = 1,001 \pm 0,008$$

$$a : c_1 = 1 : 1,501$$

$$a : c_{10} = 1 : 0,867.$$

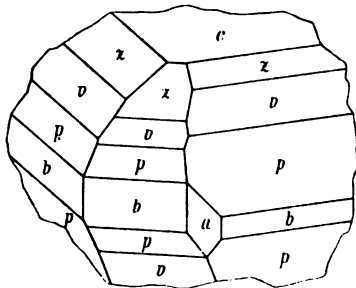
Das Element wurde aus dem Mittel aller benutzbaren Winkel berechnet. Der mögliche Fehler betrug  $\pm 14'$ . Dieses starke Schwanken der Winkel rührt von der schlechten Ausbildung der Flächen her. Ein sorgfältiges Durchsuchen des ganzen Materials zeigte, dass keine der Flächen vollkommen eben war. Die Dimensionen der Krystalle sind so klein, dass man wenig über die Güte der Flächen vorausbestimmen kann. Die einzelnen Formen zeigen scharfe Begrenzung, aber eine etwas wellenförmige Oberfläche. Erst am Goniometer treten diese Unebenheiten deutlich hervor.

## Winkeltabelle.

$c = 1,504$	$\lg c = 017656$	$\lg a_0 = 006247$	$\lg p_0 = 000043$	$a_0 = 1,154$	$p_0 = 1,004$	$(G_1)$
-------------	------------------	--------------------	--------------------	---------------	---------------	---------

Nr.	Buchstab.	Symbol	Bravais	$\varphi$	$\varrho$	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_0$	$\varepsilon$	$\eta$	$x$ (Prismen) ( $x:y$ )	$y$	$d =$ $\lg \varrho$
1	$c$	0	0001	—	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	0	0	0
2	$a$	$\infty$	11 $\bar{2}$ 0	30° 0'	90 0	90 0	90 0	30 0	60 0	0,5773	$\infty$	$\infty$
3	$b$	$\infty$	10 $\bar{1}$ 0	0 0	90 0	0 0	90 0	0 0	90 0	0	$\infty$	$\infty$
4	$x$	30	20 $\bar{2}$ 3	0 0	33 47	0 0	33 47	0 0	33 47	0	0,669	0,669
5	$v$	10	10 $\bar{1}$ 1	0 0	45 2	0 0	45 2	0 0	45 2	0	1,004	1,004
6	$p$	20	20 $\bar{2}$ 1	0 0	63 27	0 0	63 27	0 0	63 27	0	2,002	2,002

Fig. 49.



Die Flächen des Mohawkits sind den entsprechenden Flächen am Domeykit sehr ähnlich. Die Form  $a, \infty, \{11\bar{2}0\}$  jedoch kommt hier öfter vor und ist besser ausgebildet wie dort. Fig. 49 (Dimensionen  $0,6 \times 0,6$  mm) stellt den gewöhnlichen Typus der Mohawkitkrystalle dar. Dünntafelförmige Krystalle wie der der Fig. 9 sind sehr selten.

Der Mohawkit zeigt hohen Metallglanz, hell zinnweisse bis stahlgraue Farbe, muscheligen Bruch, geringe Härte (3—4) und dicktafelförmigen bis isometrischen Habitus. Die Krystalle laufen scheinbar leichter an wie die des Domeykites und irisieren in sehr lebhaften Farbentönen.



## XXII. Ueber molekulare und krystallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen.

Von

**F. M. Jaeger** in Zaandam, Holland.

(Hierzu Taf. IX und 46 Textfiguren.)

---

»Eine zweite, tiefer gehende Aenderung im Molekül bringt die isomere Verwandlung. Entsprechend der begleitenden, meistens vollständigen Aenderung der Symmetrieverhältnisse im Molekül, entspricht dieselbe einer totalen Abänderung des Krystallbaues ohne bis dahin nachgewiesene Beziehungen.«

Van't Hoff, Vorlesungen über Phys. Chem. 1894, 2, 145.

§ 1. Vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, das Problem von der räumlichen Structur und dem gegenseitigen Symmetrieverhältnisse der, nach den jetzt in Bezug auf die molekulare Constitution des Benzols gültigen Anschauungsweisen in gewissem Falle möglichen, stellungsisomeren Derivate, von anderer Seite als bis jetzt geschehen ist, in Angriff zu nehmen und den Weg zu zeigen, auf welchem die Frage in nächster Zukunft ihrer Lösung vielleicht näher gebracht werden kann.

Leitender Gedanke dabei war, dass die Symmetrie des chemischen Moleküls immer diejenige des complexen Krystallmoleküls und dadurch natürlich zugleich die Symmetrie des Krystalles in bestimmter Weise bedingen muss; dass aber, da die Krystallsymmetrie nur eine complicirtere Manifestation derjenigen des chemischen Moleküls ist, die Untersuchung des Flüssigkeitszustandes solcher Verbindungen der krystallographischen Forschung nothwendig immer zugefügt werden muss, um den einfacheren Symmetrieverband der chemischen Moleküle ausfindig zu machen, eben deshalb, weil im Flüssigkeitszustande die molekularen Verhältnisse viel weniger complicirt vorliegen, als im Falle der festen Körper, und daher die Erforschung

-

dieser Flüssigkeiten, nach den heutzutage allgemein adoptirten Anschauungen und Methoden der physikalischen Chemie, dem Experiment mehr zugänglich ist, als diejenige des festen Aggregatzustandes.

Ueberhaupt möchte ich hier nochmals betonen, dass bei allen vergleichenden chemisch-krystallographischen Forschungen dieser Art die Untersuchung des Flüssigkeitszustandes nicht mehr zu umgehen ist; denn Lösung (oder Schmelze) und Krystall sind genetisch doch so innig mit einander verknüpft, wie Mutter und Kind, und kein Charakterzug des Krystalles ist denkbar, dessen Ursprung nicht schon in der Lösung zu suchen ist.

Dann hat aber das hier zu behandelnde Problem nicht bloss für die chemische Krystallographie, sondern auch für die organische Chemie selbst eine fundamentale Bedeutung. Denn die in dieser Wissenschaft üblichen Structurformeln sind in Wirklichkeit bloss sehr rohe und schematische Bilder der sich thatsächlich abspielenden Vorgänge. Ein chemisches Molekül ist gar kein starrer, todter Complex von Atomen, sondern vielmehr einem Sonnensysteme vergleichbar: ersetzt man auch nur einen einzigen Planeten durch einen anderen, mit anderer Masse und an anderer Stelle, so ändert sich dadurch die gegenseitige Lage aller übrigen Planeten im Gleichgewichtszustande, und die ganze räumliche Structur des Systems wird dadurch gestört erscheinen.

Und wenn es z. B. auch schon einmal richtig wäre, dass die sechs Kohlenstoffatome im Benzol eine ebene Lage hätten, so wäre damit gar nicht gesagt, dass dies selbst z. B. bei den Monosubstitutionsproducten noch Gültigkeit haben würde; es ist dies vielmehr durchaus unwahrscheinlich.

Diese Verzerrung des chemischen Moleküls muss nun bei solchen stellungsisomeren Körpern, welche eben dieselben Atome oder Radicale enthalten, eine relativ einfachere Vergleichung gestatten, als bei anderen, in Substitutionsverbände stehenden Molekülen, wenn nur die Wahl dieser isomeren Körper gewissen Bedingungen entspricht.

Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so wird die Verzerrung des Moleküls durch den Wechsel der Substitutionsorte so gross, dass in den meisten Fällen gar keine einfachen Beziehungen zu entdecken sind, und darin liegt wohl der Grund, warum die meisten Forschungen auf diesem Gebiete so gut wie gar nichts zu Tage gefördert haben und man in Bezug auf diese Frage zu solchen pessimistischen Auffassungen geneigt zu sein pflegt.

Ich habe in erster Reihe im Folgenden aus der Literatur die bis jetzt untersuchten Fälle von Stellungsisomerie zusammengesucht und nach der Art der Ortsvertauschung in Abtheilungen eingereiht. Bei jeder Verbindung ist das Axenverhältniss angegeben und die Literaturstelle in dieser Zeitschrift, während fehlende Structurangaben, sowie Schmelzpunkte, wo möglich, eingetragen sind.

## § 2. Isomerie durch Vertauschung der Orte Meta und Para.

1. **m-Nitroanilin**  $C_6H_4(NO_2).NH_2$ . Schmelzp.  $110^0$  C.  
Calderon, diese Zeitschr. **4**, 233.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,7451 : 1 : 0,7266$ .
2. **p-Nitroanilin**  $C_6H_4(NO_2).NH_2$ . Schmelzp.  $146^0$  C.  
Bodewig, diese Zeitschr. **8**, 401.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 2,5193 : 1 : 1,4220$ ;  $\beta = 53^0 49'$ .
3. **m-Nitroacetanilid**  $C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_5O)$ . Schmelzp.  $150^0$  C.  
Sansoni, diese Zeitschr. **18**, 104.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,7278 : 1 : 1,9772$ ;  $\beta = 84^0 47'$ .
4. **p-Nitroacetanilid**  $C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_5O)$ . Schmelzp.  $208^0$  C.  
Arzruni, diese Zeitschr. **1**, 144.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,8889 : 1 : 1,0448$ .
5. **m-Toluolsulfonsaures Silber**  $C_6H_4(CH_3).SO_3Ag$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 247.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,4138 : 1 : 2,5403$ ;  $\beta = 79^0 32'$ .
6. **p-Toluolsulfonsaures Silber**  $C_6H_4(CH_3).SO_3Ag$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 242.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,4329 : 1 : 2,5286$ ;  $\beta = 87^0 44'$ .
7. **m-Toluolsulfonsaures Cadmium**  $\{C_6H_4(CH_3).SO_3\}_2Cd$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 248.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 3,6432 : 1 : 1,4466$ ;  $\beta = 85^0 13\frac{1}{2}'$ .
8. **p-Toluolsulfonsaures Cadmium**  $\{C_6H_4(CH_3).SO_3\}_2Cd$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 244.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 3,9608 : 1 : 2,2650$ ;  $\beta = 79^0 49\frac{1}{2}'$ .
9. **m-Toluolsulfonsaures Magnesium**  $\{C_6H_4(CH_3).SO_3\}_2Mg$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 248.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 3,546 : 1 : 1,423$ ;  $\beta = 83^0 30'$ .
10. **p-Toluolsulfonsaures Magnesium**  $\{C_6H_4(CH_3).SO_3\}_2Mg$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 242.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 4,035 : 1 : 1,4055$ ;  $\beta = 88^0 27\frac{1}{2}'$ .
11. **m-Toluolsulfonsaures Zink**  $\{C_6H_4(CH_3).SO_3\}_2Zn$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 249.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 3,6633 : 1 : 1,4445$ ;  $\beta = 84^0 57\frac{1}{2}'$ .
12. **p-Toluolsulfonsaures Zink**  $\{C_6H_4(CH_3).SO_3\}_2Zn$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 244.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 4,0200 : 1 : 1,4104$ ;  $\beta = 88^0 26'$ .

## § 3. Isomerie durch Vertauschung der Orte Ortho und Meta.

13. **1-2-4-6-Trinitrotoluol**  $C_6H_2(NO_2)_3.(CH_3)$ . Schmelzp.  $82^0$  C.  
Friedländer, diese Zeitschr. **8**, 170.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,7586 : 1 : 0,5970$ .
14. **1-3-4-6-Trinitrotoluol**  $C_6H_2(NO_2)_3.(CH_3)$ . Schmelzp.  $104^0$  C.  
Friedländer, diese Zeitschr. **8**, 173.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,9373 : 1 : 0,6724$ .
15. **Nitro-p-Dijodbenzol**  $C_6H_3(NO_2).J_2$ . Schmelzp.  $168,4^0$  C.  
La Valle, diese Zeitschr. **4**, 389.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,6473 : 1 : 0,4582$ .

16. **Nitro-m-Dijodbenzol**  $C_6H_3(NO_2).J_2$ . Schmelzp.  $112,5^0$  C.  
Sansoni, diese Zeitschr. **18**, 405.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,5613:1:?$ ;  $\beta = 53^0 48'$ .
17. **1-3-4-5-Nitrotribrombenzol**. Schmelzp.  $112^0$  C.  
La Valle, diese Zeitschr. **4**, 388.  
Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 1,0055:1:0,4823$ .  
 $\alpha = 98^0 34'$ ,  $\beta = 95^0 4'$ ,  $\gamma = 113^0 33'$ .  $A = 78^0 25'$ ,  $B = 80^0 38'$ ,  $C = 65^0 14'$ .
18. **1-2-4-6-Nitrotribrombenzol**. Schmelzp.  $125^0$  C.  
Bodewig, diese Zeitschr. **8**, 399; Panebianco, ebenda **4**, 392.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,6548:1:0,3695$ ;  $\beta = 80^0 14'$ .
19. **o-Toluolsulfonsaures Natrium**  $C_6H_4(CH_3)SO_3.Na + 1H_2O$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 250.  
Dimorph.  $\alpha$ . Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,8992:1:1,5765$ .  
 $\beta$ . Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,8870:1:2,9587$ ;  
 $\beta = 81^0 58'$ .
20. **m-Toluolsulfonsaures Natrium**  $C_6H_4(CH_3).SO_3.Na + 1H_2O$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 246.  
Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,501:1:2,877$ .
21. **Toluol-2-6-disulfochlorid**  $C_6H_3(SO_2Cl)_2.(CH_3)$ . Schmelzp.  $88^0$  C.  
Pope, diese Zeitschr. **81**, 134.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,7509:1:0,9243$ ;  $\beta = 46^0 36'$ .
22. **Toluol-3-5-disulfochlorid**  $C_6H_3(SO_2Cl)_2.(CH_3)$ . Schmelzp.  $95^0$  C.  
Pope, diese Zeitschr. **81**, 134.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,8432:1:0,8990$ ;  $\beta = 82^0 5'$ .
23. **p-Chlortoluol-2-6-Disulfochlorid**  $C_6H_2.(SO_2Cl)_2.Cl.(CH_3)$ . Schp.  $108^0$  C.  
Pope, diese Zeitschr. **81**, 133.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,4943:1:0,6533$ ;  $\beta = 74^0 1'$ .
24. **p-Chlortoluol-3-5-Disulfochlorid**  $C_6H_2.(SO_2Cl)_2.Cl.(CH_3)$ . Schp.  $118^0$  C.  
Pope, diese Zeitschr. **81**, 128.  
Tetragonal ditetragonalbipyramidal.  $a:c = 1:1,3647$ .
25. **m-Dichlor-m-Dibromhydrochinon**  $C_6Cl_2Br_2(OH)_2$ . Schmelzp.  $233^0$  C.  
Grünling, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 4447.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,9760:1:2,7813$ ;  $\beta = 77^0 22'$ .
26. **p-Dichlor-m-Dibromhydrochinon**  $C_6Cl_2Br_2(OH)_2$ . Schmelzp.  $230^0$  C.  
Liweh, diese Zeitschr. **11**, 247.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,974:1:2,723$ ;  $\beta = 77^0 24'$ .
27. **m-Dichlor-m-Dibromchinon**  $C_6Cl_2Br_2O_2$ . Schmelzp.  $291^0$  C.  
Grünling, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 4447.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,445:1:3,0286$ ;  $\beta = 74^0 31'$ .
28. **p-Dichlor-p-Dibromchinon**  $C_6Cl_2Br_2O_2$ . Schmelzp.  $292^0$  C.  
Liweh, diese Zeitschr. **11**, 246.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,446:1:2,850$ ;  $\beta = 77^0 30'$ .
29. **1-4-6-Chlorthymochinon**  $C_6HO_2(CH_3)(C_3H_7).Cl$ . Schmelzp.  $40^0$  C.  
Stroesco, diese Zeitschr. **80**, 76.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,2533:1:2,5796$ ;  $\beta = 93^0 22'$ .
30. **1-3-4-Chlorthymochinon**  $C_6HO_2(CH_3)(C_3H_7).Cl$ . Schmelzp.  $41,5^0$  C.  
Stroesco, diese Zeitschr. **80**, 80.  
Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,3545:1:0,4004$ .
31. **1-2-4-Bromthymochinon**  $C_6HO_2(CH_3)(C_3H_7).Br$ . Schmelzp.  $46,5^0$  C.  
Duparc, Stroesco, Pearce, diese Zeitschr. **27**, 649.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,2284:1:2,5002$ ;  $\beta = 94^0 11'$ .

32. **1-3-4-Bromthymochinon**  $C_6HO_2(CH_3)(C_3H_7).Br.$  Schmelzp.  $53,5^{\circ}C.$   
 Stroesco, diese Zeitschr. **30**, 79.  
 Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,7430:1:4,1396$ ;  $\beta = 91^{\circ}51'.$
33. **1-2-4-Jodthymochinon**  $C_6HO_2(CH_3)(C_3H_7).J.$  Schmelzp.  $61,5^{\circ}C.$   
 Duparc, Stroesco, Pearce, diese Zeitschr. **27**, 618.  
 Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,0464:1:0,4834$ ;  $\beta = 100^{\circ}3'.$
34. **1-3-4-Jodthymochinon**  $C_6HO_2(CH_3)(C_3H_7).J.$  Schmelzp.  $65,5^{\circ}C.$   
 Duparc und Stroesco, diese Zeitschr. **30**, 77.  
 Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,5257:1:4,1396$ ;  $\beta = 93^{\circ}20'.$
35. **1-2-4-6-Chlorthymochinonoxim**  $C_6HO(CH_3)(C_3H_7).Cl.(NOH).$  Schp.  $152^{\circ}C.$   
 Stroesco, diese Zeitschr. **30**, 76.  
 Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,1203:1:0,8743$ ;  $\beta = 99^{\circ}36'.$
36. **1-3-4-5-Chlorthymochinonoxim**  $C_6HO(CH_3)(C_3H_7).Cl.(NOH).$  Schp.  $158^{\circ}C.$   
 Stroesco, diese Zeitschr. **30**, 80.  
 Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,5108:1:2,4362$ ;  $\beta = 118^{\circ}20'.$
37. **1-2-4-6-Bromthymochinonoxim**  $C_6HO(CH_3)(C_3H_7).Br.(NOH).$  Schp.  $158^{\circ}C.$   
 Duparc, Stroesco, Pearce, diese Zeitschr. **27**, 619.  
 Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,0699:1:0,8737$ ;  $\beta = 103^{\circ}38'.$
38. **1-3-4-5-Bromthymochinonoxim**  $C_6HO(CH_3)(C_3H_7).Br.(NOH).$  Schp.  $157,5^{\circ}C.$   
 Stroesco, diese Zeitschr. **30**, 79.  
 Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,6233:1:3,9232$ ;  $\beta = 97^{\circ}4'.$
39. **1-2-4-6-Jodthymochinonoxim**  $C_6HO(CH_3)(C_3H_7).J.(NOH).$  Schp.  $130^{\circ}C.$   
 Stroesco, diese Zeitschr. **30**, 75.  
 Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,9067:1:0,3905.$
40. **1-3-4-5-Jodthymochinonoxim**  $C_6HO(CH_3)(C_3H_7).J.(NOH).$  Schp.  $141,5^{\circ}C.$   
 Stroesco, diese Zeitschr. **30**, 78.  
 Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,7034:1:3,7040$ ;  $\beta = 96^{\circ}2'.$
41. **1-2-4-6-Acetyl-Jodthymochinonoxim**  $C_6HO(CH_3)(C_3H_7).J.(NO.C_2H_3O).$   
 Schmelzp.  $67,5^{\circ}C.$  Duparc, Stroesco, Pearce, diese Zeitschr. **27**, 618.  
 Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,5767:1:0,4777.$
42. **1-3-4-5-Acetyl-Jodthymochinonoxim**  $C_6HO(CH_3)(C_3H_7).J.(NO.C_2H_3O).$   
 Schmelzp.  $99,5^{\circ}C.$  Stroesco, diese Zeitschr. **30**, 78.  
 Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,7752:1:0,4980.$
43. **o-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_4(NO_2).CO_2H.$  Schmelzp.  $147^{\circ}C.$   
 Haushofer, diese Zeitschr. **1**, 503.  
 Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0,5346:1:?$   
 $\alpha = 130^{\circ}35', \beta = 104^{\circ}48', \gamma = 115^{\circ}26'.$
44. **m-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_4(NO_2).CO_2H.$  Schmelzp.  $141^{\circ}C.$   
 Bücking, diese Zeitschr. **1**, 391. Haushofer, diese Zeitschr. **1**, 505.  
 Trimorph. Bodewig, diese Zeitschr. **4**, 59.  
 $\alpha.$  Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,8348:1:1,5043$ ;  $\beta = 83^{\circ}29'.$   
 $\beta.$  do.  $a:b:c = 0,7645:1:0,3501$ ;  $\beta = 86^{\circ}24'.$   
 $\gamma.$  do.  $a:b:c = 0,9636:1:1,2327$ ;  $\beta = 88^{\circ}49'.$
45. **o-Nitrophenylzimmtsäure**  $C_6H_4(NO_2).C(C_6H_5.CH).CO_2H.$  Schp.  $195,5^{\circ}C.$   
 Scacchi, diese Zeitschr. **28**, 186.  
 Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0,9801:1:1,1119.$   
 $\alpha = 107^{\circ}34', \beta = 111^{\circ}46', \gamma = 91^{\circ}21'.$
46. **m-Nitrophenylzimmtsäure**  $C_6H_4(NO_2).C(C_6H_5.CHI).CO_2H.$  Schp.  $181,5^{\circ}C.$   
 Scacchi, diese Zeitschr. **28**, 187.  
 Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 1,1158:1:1,2693.$   
 $\alpha = 94^{\circ}22', \beta = 100^{\circ}44', \gamma = 94^{\circ}5'.$

## § 4. Isomerie durch Vertauschung der Orte Ortho und Para.

47. **o-Toluido-Isobuttersäureäthyläther**  $C_6H_4(CH_3).NH(C_3H_7)CO_2.(C_2H_5)$ .  
Schmelzp.  $57^{\circ}C$ . Doss, diese Zeitschr. **21**, 96.  
Triklin pedial.  $a : b : c = 0,8623 : 1 : 0,5044$ .  
 $\alpha = 92^{\circ}59'$ ,  $\beta = 133^{\circ}29\frac{1}{2}'$ ,  $\gamma = 97^{\circ}39\frac{1}{2}'$ .
48. **p-Toluido-Isobuttersäureäthyläther**  $C_6H_4(CH_3).NH(C_3H_7)CO_2.(C_2H_5)$ .  
Schmelzp.  $36^{\circ}C$ . Doss, diese Zeitschr. **21**, 96.  
Monoklin domatisch.  $a : b : c = 0,8406 : 1 : 0,6796$ ;  $\beta = 79^{\circ}30'$ .
49. **Amylennitrol-o-Toluidinnitrosat**  
 $C_6H_4.(CH_3).N(NO).[C(CH_3)_2.C(NO_2).CH_3]$ . Schmelzp.  $150^{\circ}C$ .  
Krantz, diese Zeitschr. **14**, 466.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,6647 : 1 : 0,5986$ ;  $\beta = 54^{\circ}24'$ .
50. **Amylennitrol-p-Toluidinnitrosat**  
 $C_6H_4.(CH_3).N(NO).[C(CH_3)_2.C(NO_2).CH_3]$ . Schmelzp.  $148^{\circ}C$ .  
Krantz, diese Zeitschr. **14**, 467.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,9675 : 1 : 0,6847$ .
51. **Amylennitrol-o-Toluidinchlorhydrat**  
 $C_6H_4.(CH_3).NH[C(CH_3)_2.C(NO_2).CH_3] + HCl$ .  
Krantz, diese Zeitschr. **14**, 467.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,0891 : 1 : 1,6546$ ;  $\beta = 71^{\circ}54'$ .
52. **Amylennitrol-p-Toluidinchlorhydrat**  
 $C_6H_4.(CH_3).NH[C(CH_3)_2.C(NO_2).CH_3] + HCl$ . Schmelzp.  $148^{\circ}C$ .  
Krantz, diese Zeitschr. **14**, 465.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,5891 : 1 : 0,3523$ ;  $\beta = 63^{\circ}44'$ .
53. **o-Toluolsulfonsaures Kalium**  $C_6H_4(CH_3).SO_3K + 4H_2O$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 250.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,938 : 1 : 1,643$ .
54. **p-Toluolsulfonsaures Kalium**  $C_6H_4(CH_3).SO_3K + 4H_2O$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 244.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,8650 : 1 : 3,2982$ .
55. **o-Toluolsulfonsaures Ammonium**  $C_6H_4(CH_3).SO_3(NH_4)$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 251.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,7058 : 1 : ?$ ;  $\beta = 81^{\circ}13'$ .
56. **p-Toluolsulfonsaures Ammonium**  $C_6H_4(CH_3).SO_3(NH_4)$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 242.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,8922 : 1 : 1,4505$ .
57. **o-Xylylenchlorid**  $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ . Schmelzp.  $89^{\circ}C$ .  
Wiik, diese Zeitschr. **12**, 486.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,9748 : 1 : 0,7410$ .  
 $\alpha = 54^{\circ}38'$ ,  $\beta = 54^{\circ}20'$ ,  $\gamma = 58^{\circ}24'$ .
58. **p-Xylylenchlorid**  $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ . Schmelzp.  $100^{\circ}C$ .  
Keith, diese Zeitschr. **19**, 297. Friedel, Ann. d. Chim. [6], **6**, 86.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 2,2396 : 1 : 3,6000$ ;  $\beta = 99^{\circ}15\frac{1}{2}'$ .
59. **o-Cyanbenzylchlorid**  $C_6H_4(CH_2Cl).CN$ . Schmelzp.  $61,5^{\circ}C$ .  
Fock, diese Zeitschr. **15**, 261.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,7775 : 1 : 0,2939$ ;  $\beta = 60^{\circ}2'$ .
60. **p-Cyanbenzylchlorid**  $C_6H_4(CH_2Cl).CN$ . Schmelzp.  $79,5^{\circ}C$ .  
Fock, diese Zeitschr. **17**, 377.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,7495 : 1 : 0,4314$ .

61. **2-4-Bromchloracetanilid**  $C_6H_3.Br.Cl.NH(C_2H_5O)$ .

Armstrong, Brit. Ass. Rep. 1900, 167.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,8214 : 1 : 0,7074$ ;  $\beta = 77^\circ 46'$ .

62. **2-4-Chlorbromacetanilid**  $C_6H_3.Cl.Br.NH(C_2H_5O)$ .

Armstrong, Brit. Ass. Rep. 1900, 167.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,8144 : 1 : 0,6722$ ;  $\beta = 77^\circ 40'$ .

63. 1-3-4-Dichlorbenzolsulfonsäurebr.	71. 1-3-5-Dichlorbenzolsulfonsäurebr.
64. 1-3-4-Chlorbrom-	72. 1-3-5-Chlorbrom-
65. 1-3-4-Bromchlor-	73. 1-3-5-Bromchlor-
66. 1-3-4-Dibrom-	74. 1-3-5-Dibrom-
67. 1-3-4-Dichlorbenzolsulfonsäurechl.	75. 1-3-5-Dichlorbenzolsulfonsäurechl.
68. 1-3-4-Chlorbrom-	76. 1-3-5-Chlorbrom-
69. 1-3-4-Bromchlor-	77. 1-3-5-Bromchlor-
70. 1-3-4-Dibrom-	78. 1-3-5-Dibrom-

Diese Verbindungen sind, ohne weitere Angaben, in einer vorläufigen Mittheilung verzeichnet von Jee, Brit. Ass. 1900, 167. Ref. diese Zeitschr. **36**, 86.

Die erste Reihe zeigt Isotrimorphie, die zweite Isodimorphie, ohne dass nach Herrn Jee's Angaben Beziehungen zwischen beiden Reihen vorhanden sind.

79. **o-Acetanilsidin**  $C_6H_4(OCH_3).NH(C_2H_5O)$ .

Sansoni, diese Zeitschr. **18**, 103.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 1,0640 : 1 : 2,0577$ .

80. **p-Acetanilsidin**  $C_6H_4(OCH_3).NH(C_2H_5O)$ .

Sansoni, diese Zeitschr. **18**, 101.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 1,3490 : 1 : 0,8304$ .

81. **o-Oxybenzoësäure**  $C_6H_4(OH).CO_2H$ . Schmelzp.  $156^\circ C$ .

Sadebeck, diese Zeitschr. **29**, 174.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,3619 : 1 : 0,4367$ ;  $\beta = 49^\circ 5'$ .

82. **p-Oxybenzoësäure**  $C_6H_4(OH).CO_2H$ . Schmelzp.  $240^\circ C$ .

Reusch, diese Zeitschr. **3**, 103; **32**, 391.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,3703 : 1 : 1,0224$ ;  $\beta = 74^\circ 34'$ .

83. **o-Amidobenzoësäure**  $C_6H_4(NH_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $145^\circ C$ .

Haushofer, diese Zeitschr. **1**, 503.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,5959 : 1 : 0,8601$ .

84. **p-Amidobenzoësäure**  $C_6H_4(NH_2).CO_2H$ . Schmelzp.  $187^\circ C$ .

Negri, diese Zeitschr. **30**, 185.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,4403 : 1 : 0,7312$ ;  $\beta = 79^\circ 50'$ .

85.  **$\alpha$ -Brommesitylensäure**  $C_6H_2(CH_3)_2.Br.CO_2H$ . Schmelzp.  $147^\circ C$ .

Calderon, diese Zeitschr. **4**, 236.

Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,4630 : 1 : 0,4695$ .

86.  **$\beta$ -Brommesitylensäure**  $C_6H_2(CH_3)_2.Br.CO_2H$ . Schmelzp.  $215^\circ C$ .

Calderon, diese Zeitschr. **4**, 237.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,4932 : 1 : 0,7599$ ;  $\beta = 71^\circ 3'$ .

87. **o-Benzoylbenzoësäure**  $C_6H_4(CO.C_6H_5).CO_2H$ . Schmelzp.  $128^\circ C$ .

Bodewig, diese Zeitschr. **3**, 383.

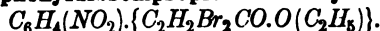
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,5068 : 1 : 0,6333$ .

$\alpha = 99^\circ 5'$	$A = 104^\circ 24'$
$\beta = 118^\circ 23'$	$B = 120^\circ 24'$
$\gamma = 97^\circ 13'$	$C = 103^\circ 20'$

88. **p-Benzoylbenzoësäure**  $C_6H_4(CO.C_6H_5).CO_2H$ . Schmelzp.  $194^\circ C$ .

Bodewig, diese Zeitschr. **3**, 383.

Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 2,9403 : 1 : 1,3499$ .  $\beta = 68^\circ 14'$ .

89. **o-Nitrophenyldibrompropionsäureäthyläther**

Schmelzp. 71° C. Haushofer, diese Zeitschr. 4, 575.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,8645:4:3,1559$ ;  $\beta = 66^\circ 20'$ .90. **p-Nitrodibromzimmtsäureäthyläther**  $C_6H_4(NO_2)\{C_2H_2Br_2.CO.O(C_2H_5)\}.$ 

Schmelzp. 144° C. Haushofer, diese Zeitschr. 4, 574.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,6327:4:0,3215$ ;  $\beta = 28^\circ 27'$ .91. **o-Azotoluol**  $\{C_6H_4(CH_3)\}_2.N_2.$  Schmelzp. 55° C.

Fock, diese Zeitschr. 7, 43.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,2254:4:1,7077$ ;  $\beta = 78^\circ 56'$ .92. **p-Azotoluol**  $\{C_6H_4(CH_3)\}_2.N_2.$  Schmelzp. 144° C.

v. Zepharovich, diese Zeitschr. 15, 243.

Monoklin prismatisch.  $a:c = 1,6116:4$ ;  $\beta = 89^\circ 15'$ .93. **o-Azoxytoluol**  $\{C_6H_4(CH_3)\}_2.N_2O.$  Schmelzp. 59,5° C.

Hintze, diese Zeitschr. 12, 185.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,8416:4:?$ ;  $\beta = 68^\circ 37'$ .94. **p-Azoxytoluol**  $\{C_6H_4(CH_3)\}_2.N_2O.$  Schmelzp. 75° C.

v. Zepharovich, diese Zeitschr. 15, 243. Janovsky, Wien. Akad. 1888, 97 [2], 612. Dimorph (sollten auch chemisch verschieden sein!).

 $\alpha$ . Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,4974:4:1,0196$ ;  $\beta = 75^\circ 30'$ . $\beta$ . Monoklin prismatisch.  $a:b:c = ?$ .

NB. Würde die Mischung dieser beiden »chemisch verschiedenen« Verbindungen vielleicht nicht die Erscheinung der sogenannten flüssigen Krystalle zeigen?

## § 5. Isomerie durch Vertauschung der Ortho-, Meta- und Parastellung.

95. **o-Xylylenbromid**  $C_6H_4(CH_2Br)_2.$  Schmelzp. 94° C.

Colson, diese Zeitschr. 15, 396. Haushofer, ebenda 9, 533. Muthmann, ebenda 15, 396.

Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,8591:4:0,5021$ .96. **m-Xylylenbromid**  $C_6H_4(CH_2Br)_2.$  Schmelzp. 77° C.

Colson, Ann. d. Chem. 1883 (6), 6, 86. Haushofer, diese Zeitschr. 11, 154.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,6562:4:3,4130$ ;  $\beta = 86^\circ 26'$ .97. **p-Xylylenbromid**  $C_6H_4(CH_2Br)_2.$  Schmelzp. 143,5° C.

Muthmann, diese Zeitschr. 15, 397.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,3262:4:1,8834$ ;  $\beta = 81^\circ 4'$ .98. **o-Dinitrobenzol**  $C_6H_4(NO_2)_2.$  Schmelzp. 118° C.

Bodewig, Pogg. Ann. 158, 239.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,6112:4:0,5735$ ;  $\beta = 112^\circ 7'$ .

Ich selbst fand übereinstimmende Werthe.

99. **m-Dinitrobenzol**  $C_6H_4(NO_2)_2.$  Schmelzp. 94° C.

Bodewig, Pogg. Ann. 158, 239.

Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,5302:4:0,2855$ .100. **p-Dinitrobenzol**  $C_6H_4(NO_2)_2.$  Schmelzp. 172° C.

Bodewig, Pogg. Ann. 158, 240.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,0383:4:1,0432$ ;  $\beta = 92^\circ 18'$ .

Ich fand übereinstimmende Werthe, nur eine andere Ausbildungsweise.

101. **o-Toluolsulfonamid**  $C_6H_4(CH_3).SO_2.NH_2.$  Schmelzp. 154° C.

Weibull, diese Zeitschr. 15, 249. Mügge, ebenda 4, 334.

Tetragonal bipyramidal.  $a:c = 4:0,3444$ .



102. **m-Toluolsulfonamid**  $C_6H_4(CH_3).SO_2.NH_2$ . Schmelzp.  $108^{\circ} C$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 245.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,0453 : 1 : 0,5165$ ;  $\beta = 88^{\circ} 27\frac{1}{2}'$ .
103. **p-Toluolsulfonamid**  $C_6H_4(CH_3).SO_2.NH_2$ . Schmelzp.  $137^{\circ} C$ .  
Weibull, diese Zeitschr. **15**, 240.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,0035 : 1 : 0,4044$ ,  $\beta = 68^{\circ} 58\frac{1}{2}'$ .
104. **o-Nitrophenol**  $C_6H_4(NO_2).OH$ . Schmelzp.  $44,3^{\circ} C$ .  
Groth, Pogg. Ann. **141**, 31.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,873 : 1 : 0,60$ .
105. **m-Nitrophenol**  $C_6H_4(NO_2).OH$ . Schmelzp.  $93^{\circ} C$ .  
Fels, diese Zeitschr. **32**, 373. Trigonal.  $a : c =$  nicht bestimmbar.
106. **p-Nitrophenol**  $C_6H_4(NO_2).OH$ . Schmelzp.  $114^{\circ} C$ .  
Groth, Pogg. Ann. **141**, 31. Lehmann, diese Zeitschr. **1**, 45.  
Dimorph.  $\alpha$ . Monokl. prismat.  $a : b : c = 0,6796 : 1 : 0,8445$ ;  $\beta = 100^{\circ} 54'$   
 $\beta$ . Monokl. prismat.  $a : b : c = 0,6625 : 1 : 0,6849$ ;  $\beta = 103^{\circ} 22\frac{1}{2}'$ .
107. **Pyrocatechin**  $C_6H_4(OH)_2$ . Schmelzp.  $104^{\circ} C$ .  
Negri, diese Zeitschr. **30**, 486. Beckenkamp, ebenda **33**, 599.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,6086 : 1 : 1,0239$ ;  $\beta = 85^{\circ} 45'$ .  
Ich fand dieselbe Combination wie Beckenkamp, und zwar aus Aether.
108. **Resorcin**  $C_6H_4(OH)_2$ . Schmelzp.  $110^{\circ} C$ .  
Calderon, diese Zeitschr. **27**, 545.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,9423 : 1 : 0,5876$ .
109. **Hydrochinon**  $C_6H_4(OH)_2$ . Schmelzp.  $169^{\circ}$  bis  $170^{\circ} C$ .  
Lehmann, diese Zeitschr. **1**, 43, 127, 480; **32**, 363.  
Dimorph.  $\alpha$ . Monoklin prismat.  $a : b : c = 2,605 : 1 : 1,558$ ;  $\beta = 73^{\circ}$ .  
 $\beta$ . Hexagonal.  $a : c = 1 : 0,6591$ .
110. **o-Jodacetanilid**  $C_6H_4J.NH(C_2H_5O)$ . Schmelzp.  $110^{\circ} C$ .  
Sansoni, diese Zeitschr. **18**, 402.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,6703 : 1 : 0,7514$ .
111. **m-Jodacetanilid**  $C_6H_4J.NH(C_2H_5O)$ . Schmelzp.  $119,5^{\circ} C$ .  
Sansoni, diese Zeitschr. **20**, 592.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,5482 : 1 : 0,2609$ .
112. **p-Jodacetanilid**  $C_6H_4J.NH(C_2H_5O)$ . Schmelzp.  $181,5^{\circ} C$ .  
Sansoni, diese Zeitschr. **18**, 402.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,3954 : 1 : 0,7445$ ;  $\beta = 62^{\circ} 47'$ .
113. **o-Nitrobenzoesäureäthyläther**  $C_6H_4(NO_2)CO_2.C_2H_5$ . Schmelzp.  $30^{\circ} C$ .  
Arzruni, diese Zeitschr. **1**, 441.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,8673 : 1 : 0,8052$ .  
 $\alpha = 98^{\circ} 35'$ ,  $\beta = 84^{\circ} 3'$ ,  $\gamma = 108^{\circ} 21'$ .
114. **m-Nitrobenzoesäureäthyläther**  $C_6H_4(NO_2).CO_2.C_2H_5$ . Schmelzp.  $47^{\circ} C$ .  
Arzruni, diese Zeitschr. **1**, 442. Bodewig, ebenda **4**, 64.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,0765 : 1 : 0,6749$ ;  $\beta = 58^{\circ} 42\frac{1}{2}'$ .
115. **p-Nitrobenzoesäureäthyläther**  $C_6H_4(NO_2).CO_2.C_2H_5$ . Schmelzp.  $57^{\circ} C$ .  
Arzruni, diese Zeitschr. **1**, 443.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,5355 : 1 : 0,3214$ .  
 $\alpha = 83^{\circ} 50'$ ,  $\beta = 87^{\circ} 17'$ ,  $\gamma = 92^{\circ} 52'$ .
116. **o-Methoxybenzursäure**  $C_6H_4(OCH_3).\{CO.NH.CH_2.COOH\}$ .  
Schmelcher, diese Zeitschr. **20**, 424.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,7794 : 1 : 1,4478$ .
117. **m-Methoxybenzursäure**  $C_6H_4(OCH_3).\{CO.NH.CH_2.COOH\}$ . Schmp  $125^{\circ} C$ .  
Schmelcher, diese Zeitschr. **20**, 425.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,4098 : 1 : 1,5849$ ;  $\beta = 73^{\circ} 7'$ .

118. **p-Methoxybenzursäure**  $C_6H_4(OCH_3) \cdot \{CO.NH.CH_2.COOH\}$ .  
Schmelzp. 172,5° C. Schmelcher, diese Zeitschr. 20, 126.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,0856 : 1 : 4,5183$ ;  $\beta = 73^{\circ}31'$ .
119. **o-Tolursäure**  $C_6H_4(CH_3) \cdot \{CO.NH.CH_2.COOH\}$ . Schmelzp. 162,5° C.  
Schmelcher, diese Zeitschr. 20, 120.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,3431 : 1 : 4,2821$ ;  $\beta = 77^{\circ}8'$ .
120. **m-Tolursäure**  $C_6H_4(CH_3) \cdot \{CO.NH.CH_2.COOH\}$ . Schmelzp. 139° C.  
Schmelcher, diese Zeitschr. 20, 121.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,1198 : 1 : 0,3346$ ;  $\beta = 89^{\circ}42'$ .
121. **p-Tolursäure**  $C_6H_4(CH_3) \cdot \{CO.NH.CH_2.COOH\}$ . Schmelzp. 164,5° C.  
Schmelcher, diese Zeitschr. 20, 123.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,1058 : 1 : 1,3763$ ;  $\beta = 85^{\circ}32'$ .
122. **o-Nitrozimmtsäureäthyläther**  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_2H_5.CO_2(C_2H_5)$ . Schmp. 43,5° C.  
Haushofer, diese Zeitschr. 8, 74. Brugnatelli, ebenda 19, 316.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 1,0346 : 1 : 0,5468$ .
123. **m-Nitrozimmtsäureäthyläther**  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_2H_5.CO_2(C_2H_5)$ .  
Schmelzp. 78,5° C. Brugnatelli, diese Zeitschr. 19, 317.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,0496 : 1 : 0,3309$ ;  $\beta = 76^{\circ}13'$ .
124. **p-Nitrozimmtsäureäthyläther**  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_2H_5.CO_2(C_2H_5)$ .  
Schmelzp. 138,5° C. Brugnatelli, diese Zeitschr. 19, 317.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 1,3925 : 1 : 0,4786$ .  
 $\alpha = 82^{\circ}59'$ ,  $\beta = 90^{\circ}22'$ ,  $\gamma = 75^{\circ}20'$ .
125. **o-Nitrophenylzimmtsäuremethyläther**  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_2H(C_6H_5) \cdot CO_2.CH_3$ .  
Schmelzp. 76° C. Scacchi, diese Zeitschr. 28, 490.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,7402 : 1 : 0,8943$ .
126. **m-Nitrophenylzimmtsäuremethyläther**  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_2H(C_6H_5) \cdot CO_2.CH_3$ .  
Schmelzp. 79° C. Scacchi, diese Zeitschr. 28, 491.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,5196 : 1 : 0,6833$ ;  $\beta = 74^{\circ}26'$ .
127. **p-Nitrophenylzimmtsäuremethyläther**  $C_6H_4(NO_2) \cdot C_2H(C_6H_5) \cdot CO_2.CH_3$ .  
Schmelzp. 142° C. Scacchi, diese Zeitschr. 28, 491.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,9291 : 1 : 0,7001$ ;  $\beta = 73^{\circ}22'$ .
128. **o-Trinitroazoxybenzol**  $\{C_6H_5(NO_2)\} \cdot (N_2O) \{C_6H_4(NO_2)_2\}$ . Schmp. 187° C.  
Jenssen, diese Zeitschr. 17, 246. Triklin pinakoidal.  
 $a : b : c = 0,7992 : 1 : 1,1390$ .  $\alpha = 94^{\circ}25'$ ,  $\beta = 122^{\circ}27'$ ,  $\gamma = 91^{\circ}4'$ .
129. **m-Trinitroazoxybenzol**  $\{C_6H_5(NO_2)\} \cdot N_2O \{C_6H_4(NO_2)_2\}$ . Schmp. 176° C.  
Jenssen, diese Zeitschr. 17, 248. Triklin pinakoidal.  
 $a : b : c = 0,7408 : 1 : 0,7440$ .  $\alpha = 87^{\circ}42'$ ,  $\beta = 120^{\circ}30'$ ,  $\gamma = 98^{\circ}7'$ .
130. **p-Trinitroazoxybenzol**  $\{C_6H_5(NO_2)\} \cdot N_2O \{C_6H_4(NO_2)_2\}$ . Schmp. 136° C.  
Jenssen, diese Zeitschr. 17, 249. Triklin pinakoidal.  
 $a : b : c = 0,9729 : 1 : 1,0579$ .  $\alpha = 82^{\circ}5'$ ,  $\beta = 102^{\circ}43'$ ,  $\gamma = 80^{\circ}17'$ .

## § 6. Isomerie durch gemischten Wechsel der Ortho-, Meta- und Parastellung.

131. **1-2-4-Dinitrochlorbenzol**  $C_6H_3(NO_2)_2.Cl$ . Schmelzp. 36°—39° C.  
Bodewig, diese Zeitschr. 3, 384. Trimorph.  
 $\alpha$ . Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,8873 : 1 : 0,9810$ ;  $\beta = 65^{\circ}46'$ .  
 $\beta$ . Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,6249 : 1 : 0,5600$ ;  $\beta = 88^{\circ}33'$ .  
 $\gamma$ . Wahrscheinlich rhombisch.
132. **1-2-3-Dinitrochlorbenzol**  $C_6H_3(NO_2)_2.Cl$ . Schmelzp. 73,5° C.  
Bodewig, diese Zeitschr. 3, 386.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,7485 : 1 : ?$ ;  $\beta = 66^{\circ}30'$ .

Herr Bodewig beschreibt hier eine  $x\%$  Molekularverbindung (?) des 1-2-3- und 1-3-4-Derivates, mit einem Schmelzpunkte von  $38,8^{\circ}\text{C}$ . Sie ist monoklin prismatisch mit  $a:b:c = 1,9489:4:5,5348$  und  $\beta = 85^{\circ}59'$ .

Liegt hier vielleicht eine morphotropische Mischung vor?

133. 1-3-4-Dinitrochlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$ .

Des Cloizeaux, Ann. chim. phys. (4) 15, 231. Dimorph.

$\alpha$ . Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,8086:4:0,7428$ . Schmp.  $50^{\circ}\text{C}$ .

$\beta$ . Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,8346:4:0,8866$ . Schmp.  $43^{\circ}\text{C}$ .

Diese Angaben sind hier oder in Beilstein's Handbuch schrecklich verworren dargestellt; die Beilstein'schen Angaben der Structur, Schmelzpunkte und der Autoren stimmen gar nicht mit den hier angeführten. Es bleibt daher zweifelhaft, ob Structur: 1-2-3-, nicht 2-4-3-, sein muss; noch sonderbarer und fast unglaublich ist die Beilstein'sche Angabe, dass die 2-4-3-Verbindung durch blossen Contact mit einem Krystalle der 4-1-3-Verbindung in letztere übergehe; eine intramolekulare Verschiebung also durch einfache Impfung! Die Sache bedarf gründlicher Aufklärung; sie ist interessant genug.

134. 2-3-Dinitro-p-Dichlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2$ . Schmelzp.  $104,5^{\circ}\text{C}$ .

Bodewig, diese Zeitschr. 3, 397.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,1675:4:1,0429$ ;  $\beta = 68^{\circ}40'$ .

135. 2-6-Dinitro-p-Dichlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2$ . Schmelzp.  $104,9^{\circ}\text{C}$ .

Bodewig, diese Zeitschr. 3, 397.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,5048:4:0,3874$ ;  $\beta = 74^{\circ}32'$ .

136.  $\beta$ -Dinitrodibrombenzol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2$ . Schmelzp.  $71^{\circ}\text{C}$ .

von Lang, diese Zeitschr. 25, 548.

Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,8847:4:0,5700$ .

Die Structur ist: 4-3-Dinitro-4-5-Dibrom.

137. 2-8-Dinitro-1-4-Dibrombenzol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2$ . Schmelzp.  $160^{\circ}\text{C}$ .

Fels, diese Zeitschr. 82, 395.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 2,2422:4:1,0336$ ;  $\beta = 63^{\circ}53'$ .

138. m-Xylorcin  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$ . Schmelzp.  $125^{\circ}\text{C}$ .

Fock, diese Zeitschr. 14, 60.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,7237:4:?$ ;  $\beta = 38^{\circ}24'$ .

139. p-Xylorcin  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$ . Schmelzp.  $163^{\circ}\text{C}$ .

Fock, diese Zeitschr. 14, 60.

Tetragonal ditetragonalbipyramidal.  $a:c = 1:1,6302$ .

140. 1-2-5-Nitrotoluidin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{NO}_2.\text{NH}_2$ . Schmelzp.  $128^{\circ}\text{C}$ .

Jaeger, diese Zeitschr. 38, 94.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 0,7526:4:0,3274$ ;  $\beta = 69^{\circ}8'$ .

Dichte: 1,366.

141. 1-2-4-Nitrotoluidin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{NO}_2.\text{NH}_2$ . Schmelzp.  $107^{\circ}\text{C}$ .

Jaeger, diese Zeitschr. 38, 90.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,4340:4:1,4896$ ;  $\beta = 69^{\circ}52\frac{1}{2}'$ .

Dichte: 1,365.

142. 1-4-3-Nitrotoluidin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{NO}_2.\text{NH}_2$ . Schmelzp.  $117^{\circ}\text{C}$ .

Jaeger, diese Zeitschr. 38, 90. Panebianco, diese Zeitschr. 4, 394.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,3578:4:1,7547$ ;  $\beta = 54^{\circ}50'$ .

Dichte: 1,342.

Herr Panebianco giebt die Structur 1-4-2 an; nach einer Mittheilung von Herrn Prof. Körner aber ist diese Structurangabe unrichtig.

143. 1-2-6-Nitrotoluidin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{NO}_2.\text{NH}_2$ . Schmelzp.  $94\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ .

Jaeger, diese Zeitschr. 38, 94.

Rhombisch bipyramidal.  $a:b = 0,9489:1$ . Dichte: 1,378.

144. **m-Nitro-p-Jodanilin**  $C_6H_3.J.NH_2.NO_2$ .  
Artini, diese Zeitschr. 28, 175.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 3,696 : 4 : 2,934$ ;  $\beta = 65^\circ 54'$ .
145. **p-Nitro-o-Jodanilin**  $C_6H_3.J.NH_2.NO_2$ . Schmelzp.  $105,5^\circ C$ .  
Sansoni, diese Zeitschr. 18, 105.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,6044 : 4 : 0,6520$ ;  $\beta = 67^\circ 58'$ .
146. **o-Nitro-p-Bromacetanilid**  $C_6H_3.Br.NO_2.NH(C_2H_5O)$ . Schmelzp.  $105^\circ C$ .  
Artini, diese Zeitschr. 20, 606.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,728 : 4 : 0,378$ .  
 $\alpha = 75^\circ 16'$ ,  $\beta = 84^\circ 35'$ ,  $\gamma = 87^\circ 41'$ .
147. **m-Nitro-p-Bromacetanilid**  $C_6H_3.Br.NO_2.NH(C_2H_5O)$ . Schmelzp.  $145^\circ C$ .  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,690 : 4 : 0,563$ ;  $\beta = 67^\circ 54'$ .
148. **p-Nitro-o-Bromacetanilid**  $C_6H_3.Br.NO_2.NH(C_2H_5O)$ . Schmp.  $129,5^\circ C$ .  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,289 : 4 : 0,183$ .
149. **m-Nitro-p-Jodacetanilid**  $C_6H_3.J.(NO_2).NH(C_2H_5O)$ .  
Artini, diese Zeitschr. 28, 176.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,660 : 4 : 0,565$ ;  $\beta = 64^\circ 37'$ .
150. **p-Nitro-o-Jodacetanilid**  $C_6H_3.J.(NO_2).NH(C_2H_5O)$ .  
Sansoni, diese Zeitschr. 20, 593.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,2994 : 4 : 0,1729$ .
151. **o-Toluidin-m-Sulfonsäure**  $C_6H_3(CH_3).NH_2.SO_3H$ .  
v. Zepharovich, diese Zeitschr. 15, 249.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,8890 : 4 : 0,6422$ . Nur  $\beta = 84^\circ 20'$ .
152. **p-Toluidin-o-Sulfonsäure**  $C_6H_3(CH_3).NH_2.SO_3H$ .  
v. Zepharovich, diese Zeitschr. 15, 220. Weibull, ebenda 15, 254.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,2453 : 4 : 2,22$ ;  $\beta = 82^\circ 15'$ .
153. **Hydrochinonsulfonsaures Kalium**  $C_6H_3(OH)_2.SO_3K$ .  
Bodewig, diese Zeitschr. 1, 585.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,7641 : 4 : 2,0965$ .
154. **Resorcin-sulfonsaures Kallum**  $C_6H_3(OH)_2.SO_3K$ .  
Bodewig, diese Zeitschr. 1, 584.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,7419 : 4 : 0,7024$ .  
 $\alpha = 87^\circ 20'$ ,  $\beta = 112^\circ 14'$ ,  $\gamma = 84^\circ 55'$ .
155. **Pseudocumolsulfonsäure**  $C_6H_2(CH_3)_3.(SO_3H) + 2H_2O$ .  
Bodewig, diese Zeitschr. 8, 384.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,9943 : 4 : ?$ ;  $\beta = 89^\circ 4'$ .
156. **Mesitylensulfonsäure**  $C_6H_2(CH_3)_3.(SO_3H) + 2H_2O$ .  
Bodewig, diese Zeitschr. 8, 384.  
Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,9668 : 4 : 0,6438$ .
157. **1-2-3-Dinitroanisol**  $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ .  
Jaeger, in noch nicht publicirter Abhandlung.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 1,0899 : 4 : 0,9357$ . Dichte = 1,524.  
 $\alpha = 86^\circ 52'$ ,  $\beta = 104^\circ 15\frac{1}{2}'$ ,  $\gamma = 121^\circ 48'$ ;  
 $A = 95^\circ 44'$ ,  $B = 104^\circ 54'$ ,  $C = 122^\circ 3'$ .
158. **1-3-5-Dinitroanisol**  $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ . Schmelzp.  $105,8^\circ C$ .  
Jaeger, wie oben.  
Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 0,9400 : 4 : 2,4586$ . Dichte = 1,558.  
 $\alpha = 97^\circ 45'$ ,  $\beta = 127^\circ 5'$ ,  $\gamma = 86^\circ 12'$ ;  
 $A = 96^\circ 54'$ ,  $B = 126^\circ 56'$ ,  $C = 94^\circ 5\frac{1}{2}'$ .
159. **2-Chlor-5-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_3Cl.(NO_2).COOH$ . Schmelzp.  $165^\circ C$ .  
Jaeger, diese Zeitschr. 38, 285. Bodewig, ebenda 5, 563.  
Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 1,4453 : 4 : 6,0441$ ;  $\beta = 59^\circ 27'$ .

160. **2-Chlor-3-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_3Cl(NO_2).COOH$ . Schmelzp.  $185^{\circ} C$ .  
Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 294.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,5155:1; \beta = 54^{\circ} 23'$ .
161. **3-Chlor-2-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_3Cl(NO_2).COOH$ . Schmelzp.  $235^{\circ} C$ .  
Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 293.  
Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0,8344:1:0,7580$ .  
 $\alpha = 101^{\circ} 84\frac{1}{2}'$ ,  $\beta = 61^{\circ} 53'$ ,  $\gamma = 67^{\circ} 37'$ ;  
 $A = 94^{\circ} 29'$ ,  $B = 64^{\circ} 9\frac{1}{2}'$ ,  $C = 70^{\circ} 39'$ .
162. **3-Chlor-6-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_3Cl(NO_2).COOH$ . Schmelzp.  $138^{\circ} C$ .  
Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 296.  
Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 0,9546:1:0,8476$ .  
 $\alpha = 118^{\circ} 23'$ ,  $\beta = 134^{\circ} 35'$ ,  $\gamma = 135^{\circ} 44'$ ;  
 $A = 90^{\circ} 3'$ ,  $B = 121^{\circ} 46'$ ,  $C = 127^{\circ} 26'$ .
163. **4-Chlor-3-Nitrobenzoesäure**  $C_6H_3Cl(NO_2).COOH$ . Schmelzp.  $181,5^{\circ} C$ .  
Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 289.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,2804:1:1,7219$ ;  $\beta = 58^{\circ} 40\frac{1}{2}'$ .
164. **2-Chlor-5-Nitrobenzoesäureamid**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH_2$ . Schmp.  $178^{\circ} C$ .  
Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 286.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 5,5472:1:2,5168$ ;  $\beta = 73^{\circ} 56'$ .
165. **4-Chlor-3-Nitrobenzoesäureamid**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH_2$ . Schmp.  $156^{\circ} C$ .  
Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 289.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,1018:1:0,9425$ ;  $\beta = 70^{\circ} 55'$ .
166. **2-Chlor-5-Nitrobenzoesäuredimethylamid**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(CH_3)_2$ .  
Schmelzp.  $124,5^{\circ} C$ . Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 286.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,3050:1:2,3156$ ;  $\beta = 52^{\circ} 24\frac{1}{2}'$ .
167. **3-Chlor-6-Nitrobenzoesäuredimethylamid**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(CH_3)_2$ .  
Schmelzp.  $104,5^{\circ} C$ . Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 287.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,4662:1:?$ ;  $\beta = 79^{\circ} 48'$ .
168. **4-Chlor-3-Nitrobenzoesäuredimethylamid**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.N(CH_3)_2$ .  
Schmelzp.  $113,5^{\circ} C$ . Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 292.  
Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,7446:1:1,3630$ .
169. **2-Chlor-5-Nitrobenzoesäuremethylether**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.OCH_3$ .  
Schmelzp.  $73^{\circ} C$ . Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 288.  
Monoklin prismatisch.  $a:c = 0,3758:1$ ;  $\beta = 62^{\circ} 49'$ .
170. **4-Chlor-3-Nitrobenzoesäuremethylether**  $C_6H_3Cl(NO_2).CO.OCH_3$ .  
Schmelzp.  $83^{\circ} C$ . Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 293.  
Triklin pinakoidal.  $a:b:c = 1,4545:1:1,4882$ .  
 $\alpha = 79^{\circ} 17'$ ,  $\beta = \gamma = 53^{\circ} 30'$ ;  $A = 91^{\circ} 43\frac{1}{2}'$ ,  $B = C = 115^{\circ} 46'$ .
171. **1-4-Fluornaphtalinsulfonsäureäthylether**  $C_{10}H_6.F.SO_3(C_2H_5)$ .  
Schmelzp.  $93^{\circ} C$ . Bäckström, diese Zeitschr. **24**, 257.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,3584:1:1,4049$ ;  $\beta = 82^{\circ} 8'$ .
172. **1-5-Fluornaphtalinsulfonsäureäthylether**  $C_{10}H_6.F.SO_3(C_2H_5)$ .  
Schmelzp.  $79^{\circ} C$ . Bäckström, diese Zeitschr. **24**, 260.  
Rhombisch bipyramidal.  $a:b:c = 0,8825:1:0,5426$ .
173. **1-4-Chlornaphtalinsulfonsäureäthylether**  $C_{10}H_6.Cl.SO_3(C_2H_5)$ .  
Schmelzp.  $104^{\circ} C$ . Bäckström, diese Zeitschr. **24**, 256.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,3281:1:1,4262$ ;  $\beta = 80^{\circ} 59'$ .
174. **1-5-Chlornaphtalinsulfonsäureäthylether**  $C_{10}H_6.Cl.SO_3(C_2H_5)$ .  
Schmelzp.  $160^{\circ} C$ . Bäckström, diese Zeitschr. **24**, 262.  
Monoklin prismatisch.  $a:b:c = 1,6785:1:?$ ;  $\beta = 68^{\circ} 58'$ .

**175. Dimethylisogallussäuremethyläther**Sansonì, diese Zeitschr. **18**, 407.Triklin pinakoidal.  $a : b : c = 1,440 : 1 : 0,9804$ . $\alpha = 116^{\circ} 59'$ ,  $\beta = 94^{\circ} 33'$ ,  $\gamma = 103^{\circ} 32'$ .**176. Dimethylgallussäuremethyläther**Sansonì, diese Zeitschr. **20**, 594.Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,9828 : 1 : 0,7938$ ;  $\beta = 84^{\circ} 34\frac{1}{2}'$ .**177.  $\alpha$ -Dinitrodiphenylsäuremethyläther  $\{C_6H_3(NO_2).CO.OCH_3\}_2$ .**Schmelzp.  $178^{\circ}$  C. Shadwell, diese Zeitschr. **5**, 302.Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 2,2422 : 1 : 1,8860$ ;  $\beta = 85^{\circ} 35'$ .**178.  $\beta$ -Dinitrodiphenylsäuremethyläther  $\{C_6H_3(NO_2).CO.OCH_3\}_2$ .**Schmelzp.  $182^{\circ}$  C. Beckenkamp, diese Zeitschr. **5**, 302.Monoklin prismatisch.  $a : b : c = 0,6367 : 1 : 1,2117$ ;  $\beta = 89^{\circ} 33'$ .**179.  $\alpha$ -Naphtylphenylketon  $C_{10}H_7.CO.C_6H_5$ . Schmelzp.  $75,5^{\circ}$  C.**Meigen, diese Zeitschr. **31**, 216.Rhombisch bisphenoidisch.  $a : b : c = 0,8386 : 1 : 0,4067$ .**180.  $\beta$ -Naphtylphenylketon  $C_{10}H_7.CO.C_6H_5$ . Schmelzp.  $82^{\circ}$  C.**Meigen, diese Zeitschr. **31**, 218.Rhombisch bipyramidal.  $a : b : c = 0,8394 : 1 : 0,8444$ .

§ 7. Aus dieser Zusammenstellung ist schon sogleich ersichtlich, wie wenig brauchbares Material hier vorliegt. Erstens sind die Reihen in weitaus den meisten Fällen unvollständig, so dass nur zwei, höchstens drei Glieder untersucht worden sind. Dann ist aber gar keine Rücksicht genommen auf eine systematische Wahl der Substituenten, noch der substituirten Körper, und dadurch eine nicht zu verfolgende Complication der Erscheinungen eingetreten. Dadurch ist der hier als Motto gewählte Passus des Herrn Prof. van't Hoff völlig berechtigt; möge dies aber bald nicht mehr der Fall sein!

In einigen Fällen ist eine gewisse Analogie in den Axenverhältnissen oder in gewissen vielfachen Werthen derselben (gewöhnlich mit den Zahlen 2 oder 3 als Multiplicatoren) nicht zu verkennen, wie solche Relationen öfters bei heteromorphen Modificationen einer und derselben Verbindung zu constatiren sind; weiter aber gehen die Analogien nicht.

In zweiter Linie kann man von den Parametern ganz absehen und bloss die Symmetrie der isomeren Körper vergleichen. Dann stellt sich heraus — in so fern eine Statistik mit so wenig untersuchten Fällen einigen Werth haben kann — dass

von den 56 untersuchten Fällen eines Wechsels der Ortho- und Meta-Stellung bei Di-Substitutionsproducten 28,6% solche sind, bei welchen die *o*-Verbindung einen niedrigeren Symmetriegrad besitzt, als die corr. *m*-Verbindung (symbolisch:  $o < m$ ); dass 25%  $o > m$  und 46,4%  $o = m$  zeigen; ebenso bei *o*- und *p*-Derivaten in 54 untersuchten Fällen: 25,9%  $o < p$ ; 29,6%  $o > p$  und 44,5%  $o = p$ ; ebenso von den 36 untersuchten Fällen eines Wechsels der *m*- und *p*-Stellung: 44,4%  $m < p$ , 33,3%  $m > p$ ; 55,6%  $m = p$ .

Daraus ergibt sich, dass (in den beiden ersten Gruppen ist dies besonders deutlich) die Orte  $o$ ,  $m$  und  $p$  in Symmetrie bestimmendem Sinne nur unerheblich abweichen, dass aber jedenfalls die  $m$ -Stelle immer eine mehr symmetrische zu sein scheint; und man kann mit Recht behaupten, dass  $m > o > p$ , wobei die Differenzen  $(m - o)$  und  $(o - p)$  fast gleich, dagegen  $(m - p)$  viel grösser ist.

Es ist deshalb daraus zu schliessen, dass dieser Symmetrie bestimmende Werth der drei Substitutionsorte im Benzol sich in genau entgegengesetzter Folge offenbart, als aus chemischen Gründen dafür öfters angenommen wird, da man doch eben die Para-Stellung als die am meisten symmetrische, die Meta-Stellung als die am meisten abweichende Stellung angeführt findet!

Ob diese Statistik bei der Untersuchung von mehr Fällen, als bis jetzt geschah, ebenso ausfallen würde, lässt sich natürlich nicht im voraus sagen.

Würde die hier gefundene Relation sich aber in der Folge bewähren, so würde dies von ganz ausserordentlicher Wichtigkeit sein für die Discussion der relativen Symmetriewerthe der drei Substitutionsstellen im Benzol, und möchte ich diese Thatsache dem Interesse der Chemiker wie der Krystallographen angelegentlich empfehlen.

§ 8. Sehen wir jetzt einmal, welche Bedingungen meines Erachtens zu erfüllen sind, damit man auf einigen Erfolg bei Untersuchungen dieser Art hoffen kann.

1. Die Reihe der untersuchten isomeren Körper muss vollständig sein, damit kein verbindendes Glied in der Kette der zu vergleichenden Verbindungen fehlt.

2. Die Reihe soll in gegebenem Falle eine möglichst grosse Zahl von Gliedern haben, ohne dass aber die Vergrösserung der Anzahl der Wahl einfacher Substituenten vorgezogen wird.

3. Die Substituenten sollen chemisch einander sehr nahe stehen, damit nicht die sehr intensive chemische Anziehung der Substituenten unter einander das Molekül des Benzols zu sehr deformirt.

4. Die substituirten Körper selbst sollen einander chemisch sehr nahe stehen.

5. Die Substituenten sollen sehr schwer genommen werden, da man im Falle schwerer Moleküle eine zartere Abstufung der Eigenschaften der Einzelglieder der Reihe erwarten kann.

Diese fünf Bedingungen scheinen mir erfüllt zu sein durch die Wahl der **sechs möglichen stellungsisomeren Tribromtoluole**.

Denn: 1. sind die drei Substituenten einander chemisch ganz gleich;

2. sind bei drei gleichwerthigen Substituenten in Tetrasubstitutionsproducten keine zahlreicheren Reihen möglich, als sechs Glieder zählende.

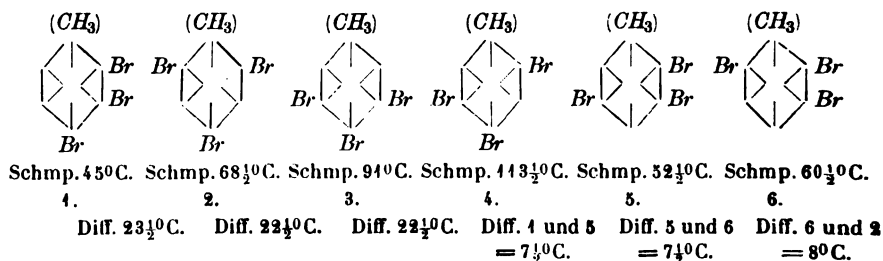
3. sind die Substitutionsproducte sehr schwer; das Molekulargewicht beträgt 329.

Dann aber wurde meine Auswahl noch veranlasst durch eine eigenthümliche Relation der Schmelzpunkte dieser Körper, da nämlich die vier vom para-Bromtoluol abgeleiteten Tribromtoluole vom niedrigstschmelzenden zum höchstschmelzenden Product eine regelmässige Ansteigung ihrer Schmelzpunkte zeigen um circa  $22\frac{1}{2}^{\circ}$  bis  $23^{\circ}$  C.; eine solche Eigenschaft wird, wie man bisher vielfach glaubte, doch öfters auf einen gewissen Zusammenhang in molekularer Symmetrie solcher Verbindungen hinweisen. Obendrein giebt es noch eine Beziehung in dieser Hinsicht: Es giebt vier isomere Verbindungen, deren Schmelzpunkte ebenso um  $7\frac{1}{2}^{\circ}$  C. differiren.

Die Resultate dieser Untersuchung haben meine Vermuthung bestätigt, dass hier eigenthümliche Beziehungen zu Tage zu fördern sind; nur haben diese Beziehungen sich in anderer Richtung geoffenbart, als ich, bei Berücksichtigung oben erwähnter Eigenthümlichkeit, zuerst meinte.

Die hier zum ersten Male bei stellungsisomeren Verbindungen aufgefundenen Beziehungen werden unzweifelhaft auch bei anderen dergleichen Körpern wiedergefunden werden können, und gedenke ich diese Thatsachen in nächster Zukunft systematisch weiter zu verfolgen.

§ 9. Die sechs möglichen isomeren Tribromtoluole, welche nach den bis jetzt herrschenden Anschauungen über den molekularen Bau des Benzols erwartet werden können, sind:



Bei der Betrachtung der zugehörigen Schmelzpunkte wird die oben angeführte Relation zwischen den ersten vier Verbindungen ersichtlich, und ebenso die merkwürdige Beziehung zwischen den vier niedrigstschmelzenden Verbindungen.

Im Folgenden werde ich bei der Nomenclatur die Methylgruppe mit der Ortsziffer 1 bezeichnen; die sechs hier studirten isomeren Verbindungen heissen dann, der Reihe nach: 1-2-3-4-Tribromtoluol; 1-2-4-6-Tribromtoluol; 1-3-4-5-Tribromtoluol; 1-2-4-5-Tribromtoluol; 1-2-3-5-Tribromtoluol; 1-2-3-6-Tribromtoluol; diese Namen werden im Folgenden stets beibehalten bleiben.

Das Material ist sehr schwer zu beschaffen; nicht nur im chemischen,



sondern auch im krystallographischen Sinne. Ich habe mir dieses Material zum Theil selbst dargestellt; für die chemischen Details dieser Arbeit verweise ich auf eine gleichzeitig erscheinende holländische Publication: Krist. e. mol. Symm. v. Plaats.-Is. Benzolder. (Diss. d. Univ. Leiden).

Das 1-2-4-5-Derivat wurde für mich durch Dr. Schuchardt in Görlitz nach den Angaben Nevile's und Winther's<sup>1)</sup> hergestellt und von mir zur Bearbeitung fertig gestellt.

Dann aber bin ich Herrn Prof. Dr. R. H. C. Nevile in Wellingore Hall, Lincoln, England, zu grossem Danke verpflichtet für die besondere Bereitwilligkeit, mit welcher er für mich das Material des 1-2-3-4- und des 1-2-3-6-Derivates hergestellt hat, als mir die Gelegenheit dazu weiter fehlte. Ich bringe dem genannten Gelehrten für seine freundliche Unterstützung hier nochmals meinen verbindlichsten Dank. —

Wenn man aber das chemische Material hat, so fangen die geduld-erprobenden Versuche erst an, um das krystallographische Material zu beschaffen!

Das 1-2-4-5-Tribromtoluol krystallisirt aus Aether und absolutem Alkohol, in richtiger Mischung, ohne beträchtliche Schwierigkeiten; das 1-3-4-5-Derivat ebenfalls, aber nur mit drei Pinakoiden, welche keine Bestimmung der Parameter gestatten; erst nach ungefähr hundertmaligem Umkrystallisiren, mit grösseren Quantitäten der Verbindung, erhielt ich die erwünschten Krystalle.

Weitaus schwieriger aber liegt die Sache bei den übrigen Gliedern der Reihe; und ich möchte hier als Belege dafür anführen, dass es mir z. B. nach 2½ Jahre langem alltäglichen Umkrystallisiren nur einige Male gelungen ist, die nothwendigen Endflächen beim 1-2-4-6-Tribromtoluol zu bekommen. Die Krystallisationsfähigkeit dieser Körper wird obendrein noch in hohem Grade beeinträchtigt auch nur durch die geringste Spur einer Verunreinigung, und da sie sich beim häufigen Umkrystallisiren, besonders aus Benzol und analogen Kohlenwasserstoffen, leicht bräunlich färben, so war jedesmaliges Destilliren mit Wasserdämpfen geboten.

Die Beweise für die erwähnte Constitution dieser Körper will ich hier nicht erörtern; sie finden sich in Nevile und Winther's Abhandlung und in meiner oben citirten Schrift. Das 1-3-4-5-Derivat wurde von mir aus Dibromparatoluidin dargestellt, erhalten durch Bromirung des Paratoluidins nach der etwas abgeänderten Methode Wroblewsky's<sup>2)</sup> und nachherige Substitution der  $NH_2$ -Gruppe durch  $Br$  mittelst der Sandmeyer'schen Reaction. Das 1-2-3-5-Derivat wurde ebenso aus Dibromorthotoluidin hergestellt, und das 1-2-4-6-Tribromtoluol wurde aus Tribrommetatoluidin

<sup>1)</sup> Nevile und Winther, Journ. Chem. Soc. 1880, 37, 438. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 13, 974.

<sup>2)</sup> Wroblewsky, Ann. d. Chem. 1873, 168, 447.

durch directes Bromiren des Metatoluidins und Ersetzung der Aminogruppe durch Wasserstoff mittelst Aethylnitrit und Alkohol erhalten. Jede Verbindung wurde analysirt und gab gutstimmende Zahlen.

Alle Bestimmungen sind mit grösster Genauigkeit ausgeführt. Obgleich die Messungen an zweien dieser Verbindungen in einer anderen Mittheilung<sup>1)</sup> schon früher publicirt worden sind, so ist es doch nothwendig dieselben hier nochmals einzuschalten; auch sind genaue Dichtebestimmungen daran ausgeführt und hier gleichzeitig an Stelle der älteren Angaben eingesetzt worden.

### § 10. Das 1-3-4-5-Tribromtoluol.

(Schmelzpunkt 94° C.)

Diese Verbindung krystallisirt am besten aus absolutem Aether, dem ein wenig absoluter Alkohol zugefügt ist. Sie zeigt dann gewöhnlich die Gestalt von sehr langen, dicken Nadeln, welche sehr glänzend und schön durchsichtig sind.

Bei meinen Krystallisationsversuchen habe ich von dem folgenden Verfahren Gebrauch gemacht, welches gewöhnlich die besten Resultate ergab. Ein geräumiges, hochwandiges Becherglas von Jenenser Glas wurde in ein ähnliches, circa 2 cm weiteres Glas so gestellt, dass das innere Gefäss durch einen Gummiring vom äusseren getrennt blieb und also ein doppelwandiges Gefäss entstand. Die Lösung, welche immer beträchtliche Quantitäten der Verbindung enthielt, wurde im inneren Gefässe bis zu einer Höhe von ungefähr 6 bis 10 cm eingefüllt, dann das Ganze oben mit einigen Blättern dicken Filtrirpapiere umwickelt und mit einer umgestürzten flachen Krystallisirschale gut verschlossen. Dann wurde eine würfelförmige Holzkiste von etwas grösseren Abmessungen ganz mit Watte gefüllt und das Glas hineingestellt; endlich der ganze Apparat an einem kühlen Orte oder in einem Keller mit nahezu constanter Temperatur sich selbst überlassen. In dieser Weise geschieht die Verdampfung des Lösungsmittels sehr langsam, bei nahezu gleicher Temperatur, während die Weite des Becherglases den Krystallen Gelegenheit zur freien Ausbildung verlieh.

Die Krystalle des 1-3-4-5-Tribromtoluols bilden gewöhnlich Combinationen des basischen Pinakoids mit dem Prisma, welche natürlich keine Bestimmung des Axenverhältnisses gestatten. Nach einigen hundert Krystallisationen erhielt ich aber einige Male dickere Krystalle, deren Ende einige Pyramidenflächen trug.

Das System ist tetragonal, die Klasse ditetragonal-bipyramidal, wie an den Aetzfiguren nachgewiesen wurde.

Der Habitus der Krystalle ist in Fg. 1 und 2 dargestellt; von den

1) Jaeger, N. Jahrb. f. Min. etc. 1903, 1, 4—8.

vier Pyramidenflächen sind gewöhnlich nur drei, bisweilen nur zwei gut entwickelt; das Deuteroprisma ist ebenfalls öfters nur mit zwei parallelen, schmalen Flächen vorhanden. Die Reflexe sind sehr scharf. Das Prisma zeigt öfters eine feine Streifung parallel  $c$ , die Pyramide eine solche parallel  $m$ .

Beobachtete Formen sind:  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{101\}$ .

Das Axenverhältniss ist:

$$a : c = 1 : 0,3920.$$

Es wurden gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$o_1 : o_4 = (101) : (\bar{1}01) =$	$42^\circ 48\frac{2}{3}'$	—
$o_1 : o_2 = (101) : (011)$	$29\ 59$	$29^\circ 54\frac{2}{3}'$
$m_1 : m_2 = (110) : (1\bar{1}0)$	$90\ 0$	—
$m_1 : o_1 = (110) : (101)$	$75\ 18\frac{3}{4}$	$75\ 2\frac{3}{4}$
$m_2 : o_1 = (1\bar{1}0) : (101)$	$75\ 9\frac{1}{2}$	
$m_1 : o_2 = (110) : (011)$	$75\ 1$	
$m_2 : o_3 = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	$74\ 59\frac{1}{2}$	—
$m_1 : c = (110) : (001)$	$90\ 0$	—
$m_2 : c = (1\bar{1}0) : (001)$	$90\ 0$	—

Die sprüden Nadeln spalten sehr vollkommen nach  $\{110\}$ .

Mit 50% Alkohol erhielt ich auf  $m$  die in der Fig. 2 dargestellten Aetzfiguren, welche die oben angegebene Symmetrie bestätigen.

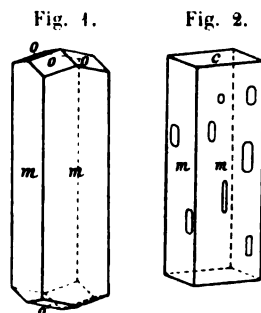
Die Dichte wurde mittelst Kaliumquecksilberjodidlösung bestimmt zu 2,429 bei 17° C.

Die topischen Axen sind demnach:  $\chi : \psi : \omega = 7,0171 : 7,0171 : 2,7507$ .

Senkrecht zur Basis zeigen dünne Plättchen im convergenten polarisirten Lichte das normale Interferenzbild eines einaxigen Krystalles ohne Circularpolarisation. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Auch bei mikroskopischer Bildung war die Längsrichtung der Nadelchen die Richtung der grösseren Elasticität.

## § 11. Das 1-3-5-Dibrom-4-Jodtoluol.

Zum Vergleich erhielt ich aus der Sammlung des chemisch-technologischen Institutes in St. Petersburg durch freundliche Vermittelung des Herrn Prof. F. Beilstein und Prof. Al. Alkowkin das von Wroblewsky hergestellte 1-3-5-4-Dibromjodtoluol. Ich spreche beiden Herren hier nochmals meinen besten Dank aus.



Dieser Körper, dem die Structur

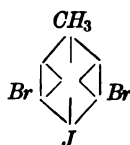
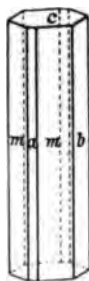


Fig. 3. zukommt, hat einen Schmelzpunkt von  $86^{\circ}$  C. und siedet bei  $270^{\circ}$  C. Er krystallisirt aus Aether oder Alkohol in farblosen, dünnen Nadeln.



Die Krystalle sind rhombisch bipyramidal, wie aus den Messungen ersichtlich war, und durch auf  $\{110\}$  erhaltene Aetzfiguren von der Gestalt derjenigen auf  $m$  des 1-3-4-5-Tribromtoluols bewiesen wurde.

Die beobachteten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$  (Fig. 3).

Das Axenverhältniss ist:  $a : b = 0,9484 : 1$ .

Es wurden gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$m : c = (110) : (001) =$	$89^{\circ}59'$	$90^{\circ}0'$
$m : b = (110) : (010) =$	$*46\ 34\frac{1}{2}$	—
$m : a = (110) : (100) =$	$*43\ 28\frac{1}{2}$	—

Ein pseudotetragonaler, basischer Durchschnitt ist jedenfalls erkennbar.

Obgleich eine directe Isomorphie mit der vorigen Verbindung zu erwarten war, kann hier höchstens ein Fall von Isodimorphie vorliegen.

Die Krystallform dieser Verbindung weicht aber mehr ab von der Form des vorigen Körpers, als die Krystalle dieses von denen des 1-2-4-5-Tribromtoluols.

Die Dichte ist 2,125 bei  $17^{\circ}$  C.

## § 12. Das 1-2-4-5-Tribromtoluol.

(Schmelzpunkt  $113,5^{\circ}$  C.)

Wie schon gesagt, ist die Neigung zur Bildung guter Krystalle bei diesem Gliede am grössten. Die Substanz krystallisirt aus absolutem Aether, mit einer Spur absoluten Alkohols versetzt, in dicken, abgeplatteten Krystallen, welche durch drei Endflächen begrenzt sind. Sie hat eine ausgesprochene Tendenz zur Zwillingbildung nach einer Prismenfläche, so dass sehr viele Individuen Zwillinge sind. Die Krystalle zeigen öfters eine sogenannte »Sanduhrstructur«.

Das System ist monoklin, die Klasse die prismatische.

Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0,9894 : 1 : 0,3555; \quad \beta = 58^{\circ}30\frac{1}{2}'.$$

Die beobachteten Formen sind:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  (Fig. 4 und 5).

Gewöhnlich zeigen die Krystalle eine Combination aller Formen; es giebt aber auch solche, die nur  $m$  und  $c$  oder noch dazu  $b$  zeigen. Sie wachsen gewöhnlich nach zwei parallelen Flächen von  $m$  aus. Die Reflexe auf  $m$  und  $b$  sind scharf, auf  $c$  durch eine Streifung parallel  $\{110\}$  etwas breit und auf  $o$  ziemlich trübe. Die Zwillinge haben  $\{110\}$  als Zwillingschene (Fig. 5).

Es wurden gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$o_1 : o_2 = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$^*38^{\circ}30'$	—
$m_1 : c = (110) : (001)$	$^*66\ 28$	—
$m_1 : m_2 = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$^*80\ 17$	—
$o_1 : b = (\bar{1}11) : (010)$	$70\ 12$	$70^{\circ}45'$
$o_1 : c = (\bar{1}11) : (001)$	$27\ 58\frac{1}{2}$	$27\ 57\frac{1}{2}$
$o_1 : m_4 = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$85\ 34$	$85\ 34\frac{1}{2}$
$m_1 : b = (110) : (010)$	$49\ 54$	$49\ 54\frac{1}{2}$
$m_2 : m_3 = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$^*99\ 43\frac{1}{2}$	—

Die Krystalle spalten sehr vollkommen nach  $\{110\}$ , unvollkommen nach  $\{001\}$ .

Die Dichte beträgt 2,472 bei 17° C.

Die topischen Axen sind:  $\chi : \psi : \omega = 7,5454 : 7,6282 : 2,7119$ .

Gute Aetzfiguren konnte ich nicht erhalten.

Die optische Axenebene ist  $\{010\}$ . Die Auslöschungsschiefe auf  $m$  gegen die Kante  $(110) : (\bar{1}\bar{1}0)$  betrug  $15^{\circ}36'$ ; auf  $\{010\}$  war sie  $21^{\circ}30'$  gegen die Verticalaxe im stumpfen Axenwinkel  $a : c$ .

§ 13. Die Analogie in der Krystallform der beiden beschriebenen isomeren Verbindungen ist deutlich. Selbst im Habitus ist eine gewisse Uebereinstimmung erkennbar, wie aus den oben angeführten Eigenthümlichkeiten der Flächenentwicklung am 1-3-4-5-Tribromtoluol ersichtlich ist. Dann ist auch, sowohl in den gewöhnlichen, wie in den topischen Parametern dieser Zusammenhang deutlich zu erkennen:

1-3-4-5-Tribromtoluol:	$a : b : c = 1$	:	1	:	0,3920
1-2-4-5-	$a : b : c = 0,9894$	:	1	:	0,3555
1-3-4-5-	$\chi : \psi : \omega = 7,0171$	:	7,0171	:	2,7507
1-2-4-5-	$\chi : \psi : \omega = 7,5454$	:	7,6282	:	2,7119

Obendrein ist die Verschiedenheit des Systems hier von keiner hervorragenden Wichtigkeit. Denn es ist doch eben dieser Wechsel von tetra-

Fig. 4.

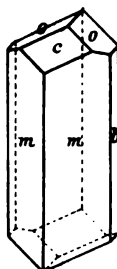
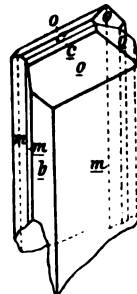


Fig. 5.



gonaler und monokliner Symmetrie eine viel beobachtete Erscheinung dort, wo man selbst eine Isomorphie erwarten dürfte, statt welcher dann eine Isodimorphie mit tetragonalen und monoklinen Endgliedern an deren Stelle tritt. Beispiele davon sind: Trinitrochlor- und Trinitrojodbenzol (diese Zeitschr. **32**, 384); weiter von Relationen zwischen den Parametern solcher isomeren Substanzen, wie folgende: o- und m-Toluolsulfonamid, m- und p-Xylorcin (diese Zeitschr. **15**, 249; **4**, 334; **14**, 60).

Auch bei den heteromorphen Modificationen polymorpher Substanzen ist solcher Wechsel tetragonaler und monokliner Symmetrien gar nicht selten. Ganz nahe stehen einander z. B. auch die von Eichengrün untersuchten tetragonalen und monoklinen Ecgoninderivate, welche ebenfalls eine eigenthümliche Beziehung der Schmelzpunkte zeigen (diese Zeitschr. **19**, 374).

Versuche, Mischkrystalle dieser isomeren Körper zu erhalten, blieben erfolglos. Immer konnte man die Nadeln unter dem Mikroskope auslesen und gerade auslöschende Prismen von  $90\frac{1}{2}^{\circ}$  C. Schmelzpunkt und schief auslöschende Prismen (mit Winkel von  $45^{\circ}$  bis  $24^{\circ}$ ) vom Schmelzpunkte  $413^{\circ}$  C. trennen.

Späterhin werden wir sehen, dass hier wahrscheinlich keine isodimorphen Verhältnisse vorliegen.

#### § 14. Das 1-2-4-6-Tribromtoluol.

(Schmelzpunkt  $68,5^{\circ}$  C.)

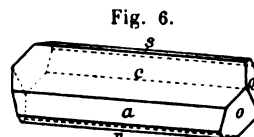
Man krystallisirt die vollkommen reine, glashelle Substanz am besten aus einem Gemische von Aether und Aethylacetat um, wie ich nach jahrelangen, vergeblichen Versuchen endlich fand. Die sehr stark lichtbrechenden, wasserklaren, nach Hyazinthen riechenden, sehr langen Nadeln bieten der Untersuchung besondere Schwierigkeit.

Die feinen, nach der Orthodiagonale ausgebildeten Kryställchen besitzen erstens eine sehr vollkommene Gleitfläche parallel {010}, welche bei dem geringsten Stosse schon verursacht, dass die Nadel sich herum biegt oder bajonettartig zerknickt. Diese Zerknickungen, sowie Torsionen werden schon in der Lösung durch die Spannungen während der Krystallisation veranlasst; viele Individuen kommen gänzlich verdreht aus ihrer Lösung. Die Krystalle sind dabei äusserst elastisch und dünne Lamellen schwingen wie Stahlfedern. Obendrein haftet die Substanz sehr schlecht am Wachs, so dass, in Verbindung mit der Seltenheit guter Endflächen, alle Umstände sich vereinigen, die Untersuchung dieses Körpers so schwierig wie nur möglich zu machen.

Das System ist monoklin, die Klasse die prismatische, wie durch die Aetzeindrücke, mit Aether erhalten und von der Form der beim folgenden Derivate beobachteten, bewiesen wurde.

Die Krystalle sind langgestreckte Nadeln nach der Orthodiagonale; die Endflächen fehlen meist.

Die beobachteten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{\bar{1}01\}$ ,  $s\{\bar{1}02\}$ ,  $o\{\bar{1}11\}$  (Fig. 6). Die Reflexe auf  $a$  und  $c$  sind sehr scharf, ebenso auf  $r$ , während sie auf  $s$  und  $o$  etwas schwächer sind.



Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 3,5283 : 1 : 4,1958; \beta = 58^{\circ}47'.$$

Es wurden gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*58^{\circ}47'$	—
$c : s = (001) : (\bar{1}02)$	$36^{\circ}29\frac{1}{2}'$	$36^{\circ}49'$
$s : r = (\bar{1}02) : (\bar{1}01)$	$32^{\circ}51'$	$33^{\circ}1'$
$r : a' = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	$51^{\circ}53'$	$51^{\circ}53'$
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$*69^{\circ}20'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001)$	$*84^{\circ}9\frac{1}{2}'$	—
$o : c = (\bar{1}11) : (00\bar{1})$	$*95^{\circ}47\frac{1}{2}'$	—
$o : a' = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$79^{\circ}52'$	$79^{\circ}44\frac{1}{2}'$
$o : a = (\bar{1}11) : (100)$	$100^{\circ}20'$	$100^{\circ}48\frac{1}{2}'$
$o : r = (\bar{1}11) : (\bar{1}01)$	$73^{\circ}0\frac{1}{2}'$	$73^{\circ}9'$
$o : s = (\bar{1}11) : (\bar{1}02)$	$75^{\circ}35'$	$75^{\circ}34'$
$o : o = (\bar{1}11) : (11\bar{1})$	$34^{\circ}0'$	$33^{\circ}42\frac{1}{2}'$

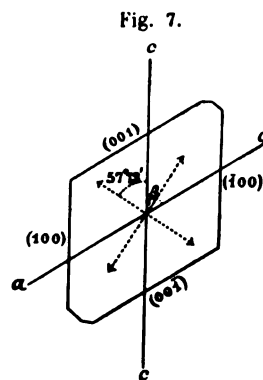
Es giebt bisweilen Zwillinge mit  $\{001\}$  als Zwillingsebene. Die Pyramide  $o$  ist fein gestreift, der Kante  $o : a$  parallel.

Die Dichte wurde bestimmt zu 2,479 bei  $17^{\circ}$  C.

Die topischen Axen sind deshalb:

$$\chi : \psi : \omega = 7,7220 : 2,1885 : 9,1830.$$

Die Auslöschung ist orientirt in der Zone der Orthodiagonale; auf einem Plättchen, mit grösster Vorsicht parallel  $\{010\}$  geschnitten, war die Lage der Elasticitätsaxen wie in Fig. 7 abgebildet; der Winkel mit der Verticalaxe beträgt  $57^{\circ}13'$  im stumpfen Winkel  $a : c$ .



## § 15. Das 1-2-3-5-Tribromtoluol.

(Schmelzpunkt  $52,5^{\circ}$  C.)

Diese Verbindung krystallisirt aus absolutem Aether, worin sie sehr leicht löslich ist, in Gestalt sehr breiter, jedoch papierdünner Nadeln oder vielmehr Schuppen von rechteckigem oder etwas zugespitztem Durchschnitt.

Diese Blättchen sind regellos durcheinander gewachsen, und von Messung kann deshalb nicht die Rede sein. Ist dem Aether aber etwas Toluol zugefügt und erfolgt die Verdampfung des Lösungsmittels nur sehr langsam, so kann man auch dickere Säulchen bekommen von der Gestalt der Fig. 8.

Diese Säulchen machen einen ersten Eindruck, als wären sie rhombisch. Dem ist aber nicht so; eine nähere Untersuchung zeigt, dass hier monoklin prismatische, nach der Orthodiagonale verlängerte Krystalle vorliegen.

Die Krystalle sind Combinationen der folgenden Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{\bar{1}01\}$ ,  $s\{\bar{1}02\}$  und bisweilen  $o\{\bar{2}11\}$ .

Fig. 8.

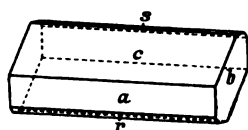
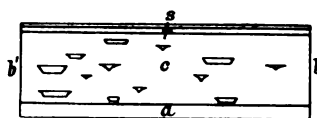


Fig. 9.



Die Form  $c$  ist stark vorherrschend und mit ihr öfters auch  $a$ ;  $r$  ist gut,  $s$  etwas besser entwickelt,  $b$  ist schlecht spiegelnd und  $o$  war nur durch Messung des Kantenwinkels auf  $\{001\}$  zu bestimmen.

Die erwähnte Symmetrie wird nicht nur durch die unten angegebene optische Orientirung, sondern auch durch die mit Aether auf  $\{001\}$  erhaltenen Aetzfiguren bewiesen, die in der Fig. 9 abgebildet sind.

Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 3,5470 : 1 : 4,2603; \beta = 58^\circ 52\frac{2}{3}'.$$

Vollkommen richtig ist nur  $a : c = 1 : 4,2011$  und  $\beta = 58^\circ 52' 40''$ ; aus dem nur annähernd gemessenen Winkel von  $60^\circ 35'$  (siehe unten) kann man im Verbande mit der vollkommenen Isomorphie dieses Körpers mit dem vorigen das oben angegebene Axenverhältniss deduciren

Es wurden gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$58^\circ 52\frac{2}{3}'$	—
$c : s = (001) : (\bar{1}02)$	36 48	$36^\circ 42\frac{1}{4}'$
$s : r = (\bar{1}02) : (\bar{1}01)$	32 57 $\frac{1}{2}$	33 2 $\frac{1}{2}$
$r : a' = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	51 22	51 22 $\frac{2}{3}$
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$69 45\frac{1}{2}$	—
$s : a' = (\bar{1}02) : (\bar{1}00)$	84 20	84 25
$c : b = (001) : (010)$	89 40	90 0
Kante $(c : o) : \text{Kante } (c : a)$	$60 35$	—
$c : o = (001) : (\bar{2}11)$	87 0 ca.	86 42

Die Krystalle spalten nach  $\{001\}$  und  $\{100\}$ ; auch kommen wohl Zwillinge nach  $\{001\}$  vor.



Die optische Orientierung ist ganz analog derjenigen des 1-2-4-6-Derivates; die Lage der Elasticitätsachsen auf {010} ist in Fig. 10 dargestellt. Die Axenebene ist {010}; die Dispersion der Mittellinien ist ziemlich stark, ebenso die Doppelbrechung.

Die Dichte wurde bestimmt zu 2,467 bei 17° C.; aus den gefundenen Parametern folgt deshalb:

$$\chi : \psi : \omega = 7,7199 : 2,1764 : 9,2718.$$

Aus gemischten Lösungen dieser Verbindung und der vorigen wurden Mischkristalle erhalten vom Typus des 1-2-3-5-Derivates mit Schmelzpunkten von 66°, 69°, 70,3°, 71°, 71,2° C. Dies ist ein Beleg, wie ich späterhin zeigen werde, dafür, dass hier eine kontinuierliche isomorphe Mischungsreihe vorliegt.

Damit ist die an Identität grenzende Isomorphie dieser stellungsisomeren Verbindungen — die erste bis jetzt aufgefundenen — bewiesen.

## § 16. Das 1-2-3-6-Tribromtoluol.

(Schmelzpunkt 60,5° C.)

Dieses Glied der Reihe krystallisiert aus Alkohol gewöhnlich in Form weisser, haarfeiner und mehrere Centimeter langer Nadeln, welche keine Messung gestatten.

Viel besser aber, in ziemlich dicken Säulchen, bekommt man die Verbindung aus Ligroin oder Chloroform, aber dann meist ohne Endflächen. Es kommen auch nach {100} entwickelte Blättchen vor.

Am besten erhält man die Krystalle aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bei äusserst langsamer Verdampfung, z. B. in einem lose verkorkten Erlenmeyer-Kölbchen, welches in die mit Watte gefüllte Kiste gestellt wurde.

Man bekommt dann Krystalle der Form Fig. 11 oder 12; leider sind die Flächen der Form {101} immer hohl, so dass das Verhältniss  $a : c$  nur annähernd bestimmt werden kann.

Das System ist monoklin, die Symmetrietheilung die prismatische.

$$a : b : c = 1,2628 : 1 : 3,329; \quad \beta = 76^\circ 14'.$$

Beob. Formen:  $n\{110\}$ ,  $m\{210\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ .

Fig. 10.

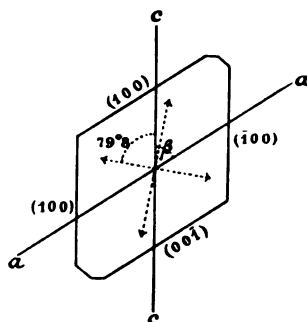


Fig. 11.

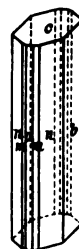


Fig. 12.



Es wurden gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$c : n = (001) : (110) =$	$*84^{\circ} 13'$	—
$c : m = (001) : (210)$	78 9	$78^{\circ} 7'$
$c : b = (001) : (010)$	90 20	90 0
$b : n = (010) : (110)$	$*39 13$	—
$n : m = (110) : (210)$	49 42	49 47
$m : m = (210) : (2\bar{1}0)$	63 2	$62 59\frac{1}{2}$
$m : b = (210) : (010)$	58 29	58 30
$a : c = (100) : (001)$	76 48 ca.	$76 4\frac{1}{2}$
$r : m = (101) : (210)$	$*36 7$	—
$r : a = (101) : (100)$	—	48 38

Eine deutliche Spaltbarkeit habe ich nicht beobachtet.

Die Dichte wurde bestimmt zu 2,471 bei 17° C.

Die topischen Axen sind demnach:

$$\chi : \psi : \omega = 4,0356 : 3,4958 : 40,6371.$$

Die Krystalle sind, wie die übrigen, sehr stark lichtbrechend; die Axenebene ist wahrscheinlich senkrecht zur Symmetrieebene; die Auslöschungsschiefe auf den beiden Prismen  $m$  und  $n$  ist nicht von Null zu unterscheiden.

Wählt man die  $a$ -Axe dreimal so lang, d. h. nimmt man:  $m\{610\}$ ,  $n\{340\}$ ,  $r\{304\}$ , unter Beibehaltung von  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{001\}$ , dann berechnen sich die topischen Axen zu:

$$\chi : \psi : \omega = 8,3944 : 2,2458 : 7,3763$$

d. i. analog den übrigen Verbindungen. In nachstehender Tabelle habe ich die Aufstellung zum Vergleich so gewählt, dass die  $a$ - und  $c$ -Axe vertauscht sind, was natürlich immer frei steht.

### § 17. Das 1-2-3-4-Tribromtoluol.

(Schmelzpunkt 45° C.)

Diese Verbindung krystallisirt aus den meisten Lösungsmitteln in haarfeinen, relativ kurzen, büschelförmig gruppierten Nadeln, welche keine Messung gestatten.

Merkwürdig ist die Thatsache, dass die Substanz sich unter Abkühlung in Aceton oder Benzol auflöst; ich sah in Benzol das Thermometer einmal von 15° C. bis 4° C. sinken. In fast allen Lösungsmitteln ist der Körper ausserordentlich leicht löslich; relativ am leichtesten vielleicht in Benzol, am schwersten in Alkohol.

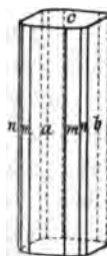
Nach vielen Versuchen gelang es mir endlich, besser messbare Nadeln zu bekommen, und zwar aus Ligroin, der mit wenig Schwefelkohlenstoff versetzt war, bei äusserst langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in

einem lose verschlossenen Erlenmeyer'schen Kölbchen. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen scheint hier die Anwesenheit einer sehr geringen Spur der bräunlichen Reactionsproducte, welche bei der Elimination der Aminogruppe aus dem corresp. Tribromtoluidin mittelst Amylnitrit und Alkohol immer entstehen, von wesentlich förderndem Einflusse auf die Bildung dickerer Krystallnadeln zu sein: aus solchen unreinen Lösungen bekam ich in den meisten Fällen besser entwickelte Krystalle, als aus reinen Lösungen.

Die untersuchten Krystalle waren hellbräunlich gefärbt; der Schmelzpunkt war aber immerhin  $45^{\circ}$  C.

Die Verbindung ist **rhombisch**, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach bipyramidal; die Lösungsfiguren auf den Flächen des Verticalprismas waren aber so undeutlich, dass die Zugehörigkeit zur bipyramidalen Klasse wenigstens zweifelhaft erscheint. Die Krystalle (Fig. 13) zeigen stets  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ , in einigen Fällen  $a$  vorherrschend, in anderen  $b$  ziemlich breit entwickelt, wodurch die Nadeln nach diesen Flächen abgeplattet erschienen. Die Form  $c$  ist öfters mangelhaft ausgebildet und meistentheils etwas gewölbt; dagegen liefert  $m$  sehr scharfe Reflexe,  $n$  deutliche, aber lichtschwache.

Fig. 13.



Die Auslöchungsrichtung ist auf allen Flächen der Verticalzone orientirt, wie dies mit rhombischer Symmetrie auch stimmen muss.

An einer grösseren Zahl von Krystallen wurden folgende Messungen angestellt:

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$40^{\circ} 17'$	—
$m : n = (110) : (120)$	49 43	$49^{\circ} 41'$
$n : b = (120) : (010)$	30 29	30 32
$b : c = (010) : (001)$	89 57	90 0

Ein einziges Mal wurde durch Schimmermessungen ein Winkel von  $58^{\circ} 48'$  (ca.) bestimmt; es war aber nicht möglich zu entscheiden, ob dieser Winkel  $(100) : (101)$  oder  $(010) : (011)$  darstellte, da das Kryställchen bald für die Messung untauglich wurde.

Aus dem Winkel  $(100) : (110)$  berechnet sich:  $a : b = 0,8476 : 1$ .

Die Dichte beträgt 2,456 bei  $20^{\circ}$  C.

Es ist eine sehr auffallende Thatsache, dass dieser Körper, der wie das 4-3-4-5-Derivat ebenfalls die drei Br-Atome in vicinaler Stellung hat, mit diesem 4-3-4-5-Derivate gleichzeitig die höchste Symmetrie zeigt in Bezug auf die vier übrigen isomeren Körper, welche monoklin sind. Aber gerade auch im Flüssigkeitszustande zeigt sich ebenfalls der abweichende Charakter dieser beiden höchstsymmetrischen Derivate, wie die späterhin zu betrachtenden Schmelzcurven beweisen; ein Beleg dafür, wie

sehr die krystallographische Symmetrie schon im Flüssigkeitsmolekül prädisponirt ist. Die Unumgänglichkeit der Untersuchung dieses Flüssigkeitszustandes ergibt sich daraus wieder ganz besonders.

### § 18. Der Flüssigkeitszustand der geschmolzenen, isomeren Tribromtoluole.

Es ist im Vorigen der krystallographische Zusammenhang zwischen den sechs möglichen, stellungsisomeren Tribromtoluolen eingehend erörtert.

Es ist damit der Zusammenhang der aus den chemischen Molekülen zusammengesetzten complexen Krystallmoleküle bewiesen. Die Frage liegt nahe: Wie steht es mit dem Verhältniss der chemischen Moleküle selbst unter einander?

Das Studium des Flüssigkeitszustandes muss uns hier etwas aussagen können.

Wir haben zwei isomorphe Körper; die Körper haben also gleichförmigen molekularen Bau, sie haben gleichgestaltete Moleküle.

Die Phasenlehre hat den Weg gezeigt, auf welchem die theoretische Ableitung der Erscheinungen zu geschehen hat, welche solche isomorphe Körper zeigen, wenn ihre Moleküle im Flüssigkeitszustande einander nahe stehen<sup>1)</sup>. Dass die Sachlage in solchem Falle einfacherer Art sein wird, als in dem, wenn nicht-isomorphe Körper vorhanden sind, ist auf der Hand liegend. Und obgleich sich dabei das von Küster aufgestellte — leider allzubekannte — »Gesetz«, nach welchem die Schmelzpunkte der isomorphen Gemische nach der Mischungsregel aus der Concentration berechenbar sein würden, als falsch und theoretisch nicht denkbar herausgestellt hat, so hat man doch eine Uebersicht gewonnen von den Fällen, welche allenfalls auftreten können und welche dann gleichzeitig ein Kriterium für das Bestehen von isomorphen Mischungen bieten.

Aus der, von der der Schmelzcurven nichtverwandter Stoffen gänzlich abweichenden, Form der Schmelzlinien in diesem Falle ist sofort ersichtlich, wie sehr sich die molekulare Symmetrie im Verhalten der Körper im Flüssigkeitszustande abspiegelt.

Will man daher einen Zusammenhang zwischen molekularer und krystallographischer Symmetrie auffinden, so ist sofort deutlich, dass man mit der Untersuchung der Krystalle allein solcher Verbindungen gar nicht auskommt; die andere Hälfte des Problems liegt eben unbearbeitet.

Diese Darlegungen werden es wohl erkennbar gemacht haben, wie unentbehrlich die Erforschung der Gemische solcher isomeren Körper im geschmolzenen Zustande ist.

1) H. W. Bakhuys-Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 1894, 8, 504; 1899, 28, 544. Ref. diese Zeitschr. 22, 602; 35, 376, 378.

Ich habe deshalb im Folgenden die fünfzehn möglichen Schmelzcurven der binären Gemische der Tribromtoluole bestimmt und namentlich durch Beobachtung der Temperatur, bei welcher das letzte feste Theilchen der Mischung verschwand. Die Methode der Beobachtung ist die übliche: im Schmelzpunktapparate (nach van Eyk) wurde die Temperatur äusserst langsam gesteigert, und durch mehrmalige Bestimmungen genau festgelegt, wann die Schmelze ganz klar wurde.

Ich stelle hier deshalb in den folgenden Tabellen die Beobachtungen zusammen.

### § 19. Tabelle der Schmelzcurven binärer Gemische der sechs isomeren Tribromtoluole.

Die Zusammensetzung ist ausgedrückt in Molekülprocenten.

#### 1.

Binäre Gemische aus 1-2-4-6- und 1-2-4-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0 %	1-2-4-5-Tribromtoluol	hat einen Schmelzpunkt von	68,5° C.
20,4	-	-	57,5
30,5	-	-	52
35,4	-	-	56,9
50,8	-	-	77,2
55,0	-	-	84
74	-	-	94,5
79	-	-	100
100	-	-	113,5

Der eutektische Punkt liegt bei 54,5° C. und zeigt eine Zusammensetzung von 34 % 1-2-4-5-Tribromtoluol.

#### 2.

Binäre Gemische aus 1-3-4-5- und 1-2-4-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0 %	1-2-4-5-Tribromtoluol	hat einen Schmelzpunkt von	90,5° C.
28,6	-	-	73,2
40	-	-	63
49,8	-	-	75,2
66,4	-	-	90
100	-	-	113,5

Der eutektische Punkt liegt bei 62,5° C. mit 40 % 1-2-4-5-Tribromtoluol.

#### 3.

Binäre Gemische aus 1-3-4-5- und 1-2-4-6-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0 %	1-3-4-5-Tribromtoluol	zeigt einen Schmelzpunkt von	68,5° C.
17,5	-	-	63

25,9	%	1-3-4-5-Tribromtoluol	zeigt einen Schmelzpunkt von 62° C.
44,5	-	-	- 67,5
49,9	-	-	- 69,5
100	-	-	- 90,5

Der eutektische Punkt liegt bei 64° C. und hat die Zusammensetzung von 23 % 1-3-4-5-Tribromtoluol.

## 4.

Binäre Gemische aus 1-2-4-5- und 1-2-3-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-4-5-Tribromtoluol	zeigt einen Schmelzpunkt von 52,5° C.
12,1	-	-	- 47,2
19,7	-	-	- 43,5
22,5	-	-	- 41,3
24,6	-	-	- 41,5
29,6	-	-	- 50,5
35,4	-	-	- 56,9
41,1	-	-	- 65
47,4	-	-	- 72,5
49,2	-	-	- 75,5
54,9	-	-	- 81
71	-	-	- 94
79	-	-	- 100
100	-	-	- 113,5

Der eutektische Punkt liegt hier bei 40° C. und entspricht einer Zusammensetzung von 23,5 % 1-2-4-5-Tribromtoluol.

## 5.

Binäre Gemische aus 1-2-4-6- und 1-2-3-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-4-6-Tribromtoluol	schmilzt bei 52,5° C.
13,5	-	-	- 62,5
49,8	-	-	- 70
67,2	-	-	- 71½
84,6	-	-	- 70
85,6	-	-	- 69,7
100	-	-	- 68,5

Das absolute Maximum dieser continuen Schmelzcurve liegt bei 71½° C. und entspricht einem Gehalte von 66 % 1-2-4-6-Tribromtoluol.

## 6.

Binäre Gemische aus 1-3-4-5- und 1-2-3-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-3-4-5-Tribromtoluol	schmilzt bei 52,5° C.
13,5	-	-	- 45,5
20,8	-	-	- 43
23,8	-	-	- 47,5
32,6	-	-	- 57

50 % 1-3-4-5-Tribromtoluol schmilzt bei 67,5° C.  
100 - - - - 90,5

Der eutektische Punkt liegt bei 44,5° C. und hat die Zusammensetzung von 20 % 1-3-4-5-Tribromtoluol.

### 7.

Binäre Gemische aus 1-2-3-6- und 1-2-3-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-6-Tribromtoluol	zeigt den Schmelzpunkt von	52,5° C.
12	-	-	-	47,5
28,5	-	-	-	37,5
40	-	-	-	28,3
45	-	-	-	25
50	-	-	-	29
69,8	-	-	-	44
83	-	-	-	52
100	-	-	-	60,5

Der eutektische Punkt liegt hier bei 24,5° C. und zeigt einen Gehalt von 44 % an 1-2-3-6-Tribromtoluol.

### 8.

Binäre Gemische aus 1-2-3-6- und 1-2-4-6-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-6-Tribromtoluol	schmilzt bei	68,5° C.
16	-	-	-	60
34,5	-	-	-	49
45	-	-	-	44
59,3	-	-	-	36,3
64	-	-	-	40
80,9	-	-	-	54
90	-	-	-	56
100	-	-	-	60,5

Der eutektische Punkt ist 33° C. und entspricht einem Gehalte von 55 % 1-2-3-6-Tribromtoluol.

### 9.

Binäre Gemische von 1-2-3-6- und 1-2-4-6-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-6-Tribromtoluol	schmilzt bei	113,5° C.
10	-	-	-	107,5
36,2	-	-	-	88
56,3	-	-	-	67,5
62	-	-	-	60
67	-	-	-	55
75,8	-	-	-	45
80	-	-	-	48
86,8	-	-	-	52
100	-	-	-	60,5

Der eutektische Punkt liegt bei  $44,5^{\circ}$  C. und entspricht einer Zusammensetzung von 74 % 1-2-3-6-Tribromtoluol.

## 10.

Binäre Gemische von 1-2-3-6- und 1-3-4-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-6-Tribromtoluol	schmilzt bei	$90,5^{\circ}$ C.
20	-	-	-	79,5
32,8	-	-	-	70,3
50,4	-	-	-	57
55	-	-	-	50
64,9	-	-	-	40,5
70	-	-	-	43,5
77,8	-	-	-	49,3
90	-	-	-	56
100	-	-	-	60,5

Der eutektische Punkt liegt bei  $38,7^{\circ}$  C. und hat einen Gehalt von 63 % 1-2-3-6-Tribromtoluol.

## 11.

Binäre Gemische aus 1-2-3-4- und 1-2-3-6-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-4-Tribromtoluol	schmilzt bei	$60,5^{\circ}$ C.
13	-	-	-	55
30	-	-	-	47
42,5	-	-	-	39
48	-	-	-	35½
66	-	-	-	35,3
81	-	-	-	39
100	-	-	-	45

Der eutektische Punkt liegt hier bei  $34,5^{\circ}$  C. und hat eine Zusammensetzung von 53 % 1-2-3-4-Tribromtoluol.

## 12.

Binäre Gemische aus 1-2-3-4- und 1-3-4-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-4-Tribromtoluol	schmilzt bei	$90,5^{\circ}$ C.
15	-	-	-	82,5
35	-	-	-	67
50	-	-	-	54,5
60	-	-	-	44
68,8	-	-	-	32,3
81	-	-	-	34,5
90	-	-	-	40
100	-	-	-	45

Der eutektische Punkt liegt hier bei  $28,5^{\circ}$  C. und hat 72 % Gehalt an 1-2-3-4-Tribromtoluol.



**13.**

Binäre Gemische aus 1-2-3-4- und 1-2-4-6-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-4-Tribromtoluol	schmilzt bei	68,5° C.
16	-	-	-	60
20,5	-	-	-	57,5
27	-	-	-	54
34	-	-	-	49
50	-	-	-	37,5
62	-	-	-	27,5
70	-	-	-	26,5
84	-	-	-	36,5
100	-	-	-	45

Der eutektische Punkt liegt bei 23,3° C. und hat 66% 1-2-3-4-Tribromtoluol.

**14.**

Binäre Gemische aus 1-2-3-4- und 1-2-3-5-Tribromtoluol.

Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-4-Tribromtoluol	schmilzt bei	52,5° C.
14	-	-	-	46,5
23	-	-	-	41,5
35	-	-	-	32,5
48	-	-	-	20,5
73	-	-	-	29
86	-	-	-	37,5
100	-	-	-	45

Der eutektische Punkt liegt bei 44° C. und zeigt eine Zusammensetzung von 53,3% 1-2-3-4-Tribromtoluol.

**15.**

Binäre Gemische aus 1-2-3-4- und 1-2-4-5-Tribromtoluol.

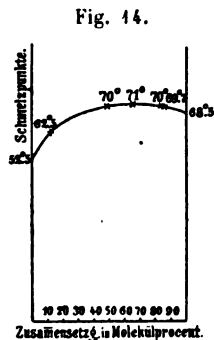
Ein Gemisch, enthaltend:

0	%	1-2-3-4-Tribromtoluol	schmilzt bei	113,5° C.
40	-	-	-	78,5
46	-	-	-	74
50	-	-	-	66,5
60	-	-	-	54
74	-	-	-	35,5
76	-	-	-	33,4
84	-	-	-	37,5
100	-	-	-	45

Der eutektische Punkt liegt bei 34,5° C. und entspricht einem Gehalte von 1-2-3-4-Tribromtoluol von 73%.

§ 20. Die äusserst merkwürdigen Beziehungen zwischen diesen 15 Schmelzcurven sind aus Taf. IX, wo dieselben graphisch dargestellt sind, sofort ersichtlich. Ich will sie im Folgenden etwas näher expliciren.

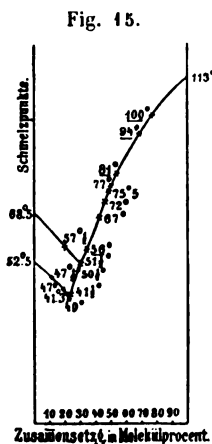
In erster Reihe mache ich auf die von allen anderen Curven abweichende Gestalt der Schmelzlinie von 1-2-4-6- und 1-2-3-5-Tribromtoluol aufmerksam, die hier in Fig. 14 noch einmal besonders hervorgehoben ist.



Diese Curve liefert den unumstößlichen Beweis der vollkommenen Isomorphie der beiden isomeren Verbindungen, und zwar bildet sie ein schönes Beispiel von dem schon theoretisch als möglich hergeleiteten, experimentell aber nie gefundenen Falle einer continuen Schmelzcurve mit absolutem Maximum. Aus den auf S. 579 gegebenen Daten der Schmelzpunkte, an einigen ausgesuchten isomorphen Gemischen beobachtet, ist ersichtlich, dass hier eine Mischungsreihe ohne Lücke vorliegt, welche von 0% bis 100% als continuirlich angesehen werden darf.

Ein frappanterer Beweis für die behauptete Beziehung, auch in Bezug auf die chemischen Moleküle beider isomerer Verbindungen, ist wohl nicht denkbar.

Dann aber liegt hier noch eine höchst interessante Eigenthümlichkeit vor, welche ich an den in Fig. 15 besonders dargestellten Schmelzcurven von 1-2-4-5-Tribromtoluol mit 1-2-4-6- resp. 1-2-3-5-Derivat demonstrieren möchte, und welche von hervorragendem Interesse ist für die Erkenntniss des molekularen Zusammenhanges solcher isomerer Substanzen.



Die Bestimmung der Schmelzpunkte ergibt, wie aus Fig. 15 ersichtlich, dass zwar die beiden kürzeren Aeste der Curven differiren, dass aber, vom eutektischen Punkte an, die corresp. Aeste bis zum Schmelzpunkte des 1-2-4-5-Tribromtoluols gänzlich zusammenfallen. Das heisst: Der Schmelzpunkt des 1-2-4-5-Tribromtoluols (113,5° C.) erleidet eine ganz gleiche, molekulare Depression durch die Anwesenheit einer gleichen Anzahl Moleküle der beiden anderen isomeren Verbindungen, gleichgültig, welches der zwei chemischen Individuen zugesetzt wird.

Das Gesetz der molekularen Depression (Raoult) offenbart sich hier in seiner reinsten Form; die Moleküle solcher isomerer Substanzen verhalten sich im Flüssigkeitszustande wie die Moleküle in einem Gemisch zweier idealer Gase, und dieses Verhalten wird bei

Flüssigkeiten jeder Art um so mehr zu erwarten sein, je näher die Moleküle selbst einander in ihrem innerlichen Baue stehen.

Man könnte meinen, dass die Ursache dieser Erscheinung in diesem Falle darauf zurückzuführen sei, dass die zwei zugesetzten Körper isomorph sind.

Aber die Erscheinung ist ganz allgemein.

Die Taf. IX lehrt nämlich noch die folgenden Beziehungen erkennen.

Die Schmelzcurven von 1-2-4-6-, und 1-2-3-5-Tribromtoluol mit dem 1-2-3-6-Derivat zeigen nicht nur ebenfalls dieselben Beziehungen, so dass daraus ein analoges Verhältniss dieses Körpers in Bezug auf die beiden isomorphen Verbindungen folgt, wie im Falle des 1-2-4-5-Derivates — aber diese Analogie zwischen 1-2-4-5- und 1-2-3-6-Tribromtoluol manifestirt sich obendrein noch in dem vollkommenen Zusammenfallen, welches die Schmelzcurven dieser beiden Verbindungen zeigen, in Bezug auch auf die **kürzeren** Aeste, wenn sie gemischt werden mit den isomorphen Verbindungen. Die Reciprocität der Erscheinung ist vollkommen. Aus den krystallographischen Daten geht dieser enge Zusammenhang von 1-2-4-5- und 1-2-3-6-Derivat ebenfalls hervor.

Im Vorigen wurde die Verwandtschaft im krystallographischen Sinne hervorgehoben zwischen 1-2-4-5- und 1-3-4-5-Tribromtoluol.

Die Schmelzcurve dieses 1-3-4-5-Tribromtoluols mit dem ersten Derivate liegt mit einem Aste so nahe an jenem der Curve für Gemische von 1-2-4-5-Tribromtoluol mit den zwei isomorphen Körpern, dass man geneigt sein würde, die Differenz den Beobachtungsfehlern zuzuschreiben. Dieser Ast ist aber jedenfalls identisch mit dem der Gemische aus dem 1-2-4-5-Derivate mit dem eben genannten 1-2-3-6-Tribromtoluol. Dann aber differirt der Ast der Schmelzcurve zwischen 1-3-4-5-Tribromtoluol und 1-2-3-6-Tribromtoluol ebenfalls nur ganz wenig (und in demselben Sinne davon abweichend) von dem corresp. Aste der Gemische aus dem 1-2-3-6-Derivate mit den beiden isomorphen Körpern, d. h. dieselbe Relation, wie sie oben gefunden wurde für die Curve von 1-3-4-5- mit 1-2-4-5-Derivat in Bezug auf jene von 1-2-4-5-Tribromtoluol mit den beiden isomorphen Körpern.

Die vier bis jetzt betrachteten, nahe verwandten isomeren Körper sind alle monoklin-prismatisch, mit Neigungswinkeln, welche ganz nahe an 59° gelegen sind, und mit wenigstens zwei vergleichbaren Axengrößen.

Weiter fällt der eine Ast der Curve von 1-2-3-4-Tribromtoluol mit 1-2-4-6- oder 1-2-3-5-Derivat wieder gänzlich zusammen mit jenem der Schmelzcurven dieser beiden isomorphen Körper mit 1-2-4-5- bzw. 1-2-3-6-Tribromtoluol. Die Verwandtschaft dieses vicinalen Gliedes der

Reihe zu den beiden isomorphen Verbindungen ist deshalb von derselben Bedeutung, wie diejenige der beiden eben genannten Derivate zu den zwei isomorphen Verbindungen.

Dagegen scheint unbegreiflicher Weise diese vicinale Verbindung in sofern beträchtlich von den beiden genannten Verbindungen abzuweichen, als die Schmelzcurven von 1-2-3-4-Tribromtoluol mit 1-2-4-5- resp. 1-2-3-6-Derivat gänzlich abweichend von den übrigen Schmelzcurven sind, wie es auch der Fall ist bei 1-3-4-5-Tribromtoluol in Bezug auf die beiden isomorphen Körper; diese zwei abweichenden isomeren Verbindungen 1-2-3-4- und 1-3-4-5- theilen mit einander die Nachbarschaft der drei Bromatome.

Dagegen ist die Analogie zwischen 1-3-4-5- und 1-2-3-4-Tribromtoluol wieder viel grösser, indem die Aeste der Curven von 1-2-3-4- mit 1-2-4-6- resp. 1-2-3-5-Tribromtoluol an der Seite des niedrigsten Schmelzpunktes zusammenfallen mit jenem von 1-2-3-4- und 1-3-4-5-Derivat. Dies entspricht der thatsächlichen Relation zwischen 1-3-4-5- und 1-2-3-4-Tribromtoluol in Bezug auf krystallographische Symmetrie: beide Derivate sind eben die höchstsymmetrischen.

Von den 15 binären Schmelzcurven zeigen  $\frac{3}{4}$ , das sind 10, diesen ganz unerwarteten Zusammenhang; es giebt ihrer nur 4, welche weiter von einander stehen, und nur eine einzige Curve, welche eine continuirliche Mischungsreihe mit maximalem Schmelzpunkte darstellt.

Dass diese Sachlage den innigen Zusammenhang der chemischen Moleküle solcher isomerer Verbindungen über allen Zweifel erhebt, braucht kaum gesagt zu werden.

Was nun die Beziehungen der Schmelzcurven anbelangt, so sei Folgendes dazu bemerkt. Es hat vor kürzerer Zeit Herr J. J. van Laar eine Reihe interessanter mathematischer Entwicklungen über den Verlauf solcher binärer Schmelzcurven publicirt<sup>1)</sup>, welche über die hier gefundenen That-sachen sehr viel mehr Licht werfen.

Herr van Laar hat aus den mathematischen Formeln, welche unter Zugrundelegung der van der Waals'schen Zustandsgleichung für die molekularen thermodynamischen Potentiale der Componenten eines flüssigen Gemisches abzuleiten sind, und aus der Hypothese, dass diese Ausdrucksweisen auch ihre Gültigkeit für die feste Phase beibehalten, hergeleitet, dass für jeden Ast einer gewöhnlichen Schmelzcurve die zu einer gewissen Concentration  $x$  gehörige Schmelztemperatur  $T$  für den Fall, dass keine Mischkrystalle gebildet werden, berechnet werden kann aus:

<sup>1)</sup> van Laar, Versl. Kon. Akad. Amsterd. (44. Febr. 1903; 24. Juli 1903), S. 579 und 470; Archiv. Néerl. 1903 [2], 8, 264.

$$T = \frac{T_1 (1 + \beta x^2)}{\left(1 - \frac{RT_1}{q_1} \log (1 - x)\right)}, \quad (1)$$

worin  $T_1$  die Schmelztemperatur der ersten Componente ist,  $q_1$  die Schmelzwärme derselben und  $R$  die Gasconstante.

Die Grösse  $\beta$ , welche die ganze Erscheinung beherrscht, ist gleich  $\frac{\alpha}{q_1}$ , wobei  $\alpha$  die Mischungswärme repräsentirt, wenn ein Grammmolekel der ersten Componente gemischt wird mit einer Flüssigkeit, welche gänzlich aus der zweiten Componente zusammengesetzt ist.

Deshalb ist in dieser Grösse  $\beta$  der specifische Einfluss aufgenommen, welchen die Moleküle der beiden Componenten in der Flüssigkeit auf einander ausüben. Je grösser dieser Einfluss ist, um so grösser gestaltet sich auch  $\alpha$ , und deshalb auch  $\beta$ ; üben die Moleküle aber gar keine Wirkung auf einander aus, dann ist  $\alpha = 0$ .

Wenn aber dieser Fall eintritt, dann geht (1) über in:

$$T = \frac{T_1}{\left(1 - \frac{RT_1}{q_1} \log (1 - x)\right)}, \quad (2)$$

d. h. in diesem Falle ist  $T$  nur abhängig von  $x$  und wird deshalb immer dasselbe sein, gleichgültig was die besondere Natur der zweiten Componente auch sei; die Constanten dieser Componente kommen nämlich gar nicht mehr in der Formel vor.

Offenbar tritt dieser Fall nun bei denjenigen Mischungen der sechs isomeren Tribromtoluole ein, welche die merkwürdige Coincidenz ihrer Schmelzcurvenäste zeigen. Bei diesen Mischungen ist deshalb die Mischungswärme gleich Null zu setzen, d. h. die Moleküle der chemisch fast identischen isomeren Tribromtoluole üben bei den in Frage stehenden Mischungen keine Attractionen oder Repulsionen auf einander aus: sie verhalten sich in der flüssigen Mischung, wie die Moleküle eines idealen Gasgemisches; das Gesetz von Raoult ist hier gültig, auch bei sehr grossen Concentrationen.

Dass für kleine Werthe von  $x$ , nach Entwicklung von  $\log (1 - x)$  nach der Taylor'schen Reihe, die Formel (2) in das Gesetz von van 't Hoff-Raoult übergeht:

$$T_1 - T = \frac{RTT_1}{q_1} x, \quad (3)$$

ist sofort ersichtlich; bei kleinen Concentrationen findet deshalb diese Coincidenz immer statt.

In jenen Fällen aber, wo die Coincidenzerscheinung der Curvenäste nicht stattfindet, müssen wir deshalb auf eine gegenseitige Wirkung der Moleküle im Flüssigkeitsgemisch schliessen.

Diese Ausnahmen finden sich thatsächlich nun hauptsächlich bei Mischungen derjenigen isomeren Körper, welche von verschiedener krystallographischer Symmetrie sind. Dagegen ist die Mischungswärme gleich Null bei Mischungen von den vier idiosymmetrischen, monoklin-prismatischen Körpern: 1-2-4-6-, 1-2-3-5-, 1-2-4-5- und 1-2-3-6-Tribromtoluol.

Es scheint deshalb, dass die Moleküle von chemischen Verbindungen gleicher Zusammensetzung um so geringere Attraktionen im Flüssigkeitszustande auf einander bei Mischung ausüben, je weniger sie in krystallographischer Symmetrie unter sich differiren.

Dasjenige also, was bis jetzt eigentlich nur bei vollkommen isomorphen Körpern aus dem Experiment bekannt war, die Relation nämlich, in welcher die relative Symmetrie der Molekelarten zu dem ganzen Verlaufe der bezüglichen Schmelzcurven steht, das erhält hier eine viel allgemeinere Bedeutung.

Denn es ist hier ersichtlich, wie das gesammte Verhalten der Moleküle von Gemischen im flüssigen (und auch wohl im nicht-idealen Gas-) Zustande und der ganze Charakter und die Form der Schmelzcurven in allen Fällen grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich, durch die relative Symmetrie der Molekülarten bestimmt werden.

Die Rolle, welche die Symmetrie der Materie in diesem Falle spielt, scheint mir nicht bloss hier von ausserordentlicher Bedeutung zu sein. Ueberall in unserer Umgebung, in allen Schöpfungen der Natur, spielt diese Symmetrie der Formen eine besondere Rolle. Kein Blatt, keine Blüthe, kein Thier, das nicht die ihm eigene, besondere Symmetrie sofort erkennen lässt. Und bei aller Differenzirung der Symmetriformen ist nun aus vielen Thatsachen ein merkwürdiger Schluss zu ziehen. Vergleicht man die Formen der lebenden Natur mit einander, so scheint es, als ob die älteren Species in überaus der Mehrzahl der Fälle im Allgemeinen viel höher symmetrisch sind, als die neueren und höher entwickelten Species<sup>1)</sup>. Die Formenevolution scheint hier wirklich von Formen hoher zu solchen niedriger Symmetrie zu verlaufen.

Dagegen ist in der unorganischen Natur deutlich ein Streben nach höherer Symmetrie zu beobachten. Es zeigt sich dies nicht bloss in den pseudosymmetrischen Krystallen, welche aus höher symmetrischen Complexen von Lamellen niedrigerer Symmetrie bestehen; und auch nicht bloss in dem Bestreben vieler Krystalle, durch polysynthetische

<sup>1)</sup> Vergl. über eine mehr detaillirte Auseinandersetzung meine grössere Arbeit: *Krystallografische en moleculaire symmetrie van plaatsings-isomere benzolderivaten*, Proefschrift, Leiden 1903, S. 201—207; weiter: Haeckel, *Systematische Phylogenie* 1894, 1, 65, 276, 277, 278, 279, 375; 2, 29, 31, 33.

Zwillingsbildung Complexe von höherer Symmetrie nachzuahmen, sondern auch die Chemie lehrt schon seit längerer Zeit, wie in vielen Fällen, wo mehrere isomere Verbindungen in einem gewissen Prozesse gleichzeitig entstehen können, öfters die mehrsymmetrischen Moleküle bevorzugt erscheinen und in grösserer Menge entstehen.

Es würde dann die unorganisirte Natur einen Verlauf zeigen, welcher in diesen Hinsichten entgegengesetzt zu dem der organisirten Natur wäre; die Zukunft möge diese Principien klarer und zu allgemeiner Anwendung hervorheben.

Was schliesslich die Curve mit absolutem Maximum anbelangt, die von 1-2-3-5- mit 1-2-4-6-Tribromtoluol, so findet Herr van Laar (l. c. p. 274 und 275), dass der Fall eines solchen Maximums ein exceptioneller und fast undenkbarer Fall ist.

Denn es giebt eine Steigung in der Schmelzcurve seitens der höchsten Schmelztemperatur, wenn

$$\beta - \beta' > \frac{q_1}{q_2} \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad (4)$$

ist, d. h. in unserem Falle, wenn

$$\beta - \beta' > \frac{q_1}{q_2} \cdot \frac{68,5 - 52,5}{273 + 52,5} = > \frac{q_1}{q_2} \cdot 0,05 \text{ ist.}$$

Nimmt man in Annäherung hier  $q_1 = q_2$ , so soll  $\beta'$  doch um 0,05 kleiner sein als  $\beta$  der flüssigen Phase; der Unterschied ist gering, aber das Verhalten jedenfalls sehr sonderbar.

Nimmt man aber an, dass die festen Phasen bimolekular sind und bei einer Temperatur  $T$  die zweite Componente in äusserst geringer Quantität in der ersten Componenten anwesend ist, so geht die Gleichung

$$\log \frac{x_0'}{x_0} = \frac{q_2}{R} \left( 1 + \frac{q_1}{q_2} (\beta - \beta') \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

über in:

$$\log \frac{(x_0')^2}{x_0} = \frac{q_2}{R} \left( 1 + \frac{q_1}{q_2} (\beta - \beta') \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = P,$$

und deshalb:

$$\log \frac{x_0'}{x_0} = P - \log x_0'. \quad (5)$$

Soll nun eine Steigung der Schmelzcurve seitens der höchsten Temperatur ( $T_1 > T_2$ ) auftreten, so muss

$$\log \frac{x_0'}{x_0} > 1,$$

d. h. positiv sein; und weil nun  $-\log x_0'$ , der Kleinheit von  $x_0'$  wegen, ziemlich gross positiv sein kann, so ist es jetzt gar nicht mehr nothwendig, dass  $P$  auch positiv ist; selbst mit negativem Werthe für  $P$  kann jetzt auch  $\log \frac{x_0'}{x_0} > 1$  sein, und ist also die Steigung der Curve jetzt gar nicht mehr so auffallend.

## § 21. Discussion der Resultate.

Wir werden diesen letzten Abschnitt der Zusammenfassung der erhaltenen Resultate widmen und sodann die Discussion derselben in Bezug auf den Bau der Benzolderivate folgen lassen.

In erster Reihe fanden wir, dass vier der sechs isomeren Tribromtoluole alle dieselbe oder nur sehr wenig differirende Symmetrie besitzen, insoweit alle nämlich monoklin-prismatisch sind, mit Ausnahme des 1-3-4-5-Derivates, welches tetragonal ist, eine Symmetrie, welche, wie schon hervorgehoben wurde, jedenfalls nicht weit von monokliner Symmetrie verschieden ist, und des 1-2-3-4-Derivates, das rhombisch ist, und mit dem hochsymmetrischen 1-3-4-5-Tribromtoluol die vicinale Stellung der drei *Br*-Atome gemeinsam hat.

Weiter wurden die folgenden Constanten gefunden: Tabelle 16 auf S. 595.

Daraus wurde auf die vollkommene Isomorphie zwischen 1-2-4-6- und 1-2-3-5-Tribromtoluol geschlossen, sowie auf die äusserst nahe Verwandtschaft zwischen 1-2-4-5- und 1-3-4-5-Tribromtoluol, und auf die ausgesprochene morphotropische Verwandtschaft der monoklinen Verbindungen unter einander.

Nachdem wurde versucht, Einsicht in das molekulare Verhalten der flüssigen Verbindungen zu erlangen und die Relation zwischen den chemischen Molekülen selbst ausfindig zu machen.

Es wurden darum die überhaupt möglichen Gemische von je zweien der sechs isomeren Verbindungen auf ihre Endschmelzpunkte hin untersucht.

Es stellte sich dabei heraus:

1. Dass 1-2-4-6- und 1-2-3-5-Tribromtoluol auch im Flüssigkeitszustande ihren gleichen molekularen Bau zeigen, indem die Schmelzcurve dieser beiden Verbindungen eine continuirliche krumme Linie mit einem absoluten Maximum darstellt, also der erste experimentelle Fall einer schon lange theoretisch hergeleiteten, möglichen Schmelzcurve für vollkommen isomorphe Körper.

2. Dass 1-2-4-5- und 1-2-3-6-Tribromtoluol sich insofern analog in Bezug auf die beiden isomorphen Derivate zu verhalten scheinen, als die Depression der Schmelzpunkte dieser beiden Körper durch Zusatz der gleichen Zahl von Molekülen des 1-2-4-5- oder 1-2-3-6-Tribromtoluols die nämliche ist.



Tabelle 16.

Verbindung	Schmelzp.	Dichte	Aeq.-Vol.	Axenverhältniss	Topische Axen
4-2-4-6-Tribromtoluol	68,50 C.	2,479	132,74	$a : b : c = 3,5283 : 4 : 4,1958; \beta = 58,47'$	$\chi : \psi : \omega = 7,7220 : 2,1885 : 9,4880$
4-2-3-5-	52,5	2,467	133,86	$= 3,5470 : 4 : 4,260; \beta = 58,53$	$= 7,7499 : 2,1764 : 9,2718$
4-2-4-5-	443,5	2,472	133,08	$= 0,9894 : 4 : 0,3555; \beta = 58,30$	$= 7,5454 : 7,6282 : 2,7449$
4-2-4-5-	90,5	2,429	135,44	$= 4 : 4 : 0,3920; \beta = 90,0$	$= 7,0474 : 7,0474 : 2,7507$
4-2-3-6-	60,5	2,474	133,44	$= 3,3290 : 4 : 3,7884; \beta = 76,42$	$= 7,3763 : 2,3458 : 8,3944$
4-2-3-4-	45	2,456	133,96	$= 0,8476 : 4 : ? ; \beta = 90,0$	$= - - -$

3. Dass 4-3-4-5- und 4-2-3-4-Tribromtoluol, welche sich beide durch die vicinale Stellung der drei *Br*-Atome vor den anderen auszeichnen — und dies auch thun in Bezug auf die höhere Symmetrie der Krystallform — sich ebenfalls in ihrem Verhalten zu den übrigen isomeren Körpern dieser Reihe im Flüssigkeitszustande als von abweichendem Charakter darstellen. Denn während 4-2-4-6-, 4-2-3-5-, 4-2-4-6- und 4-2-3-6-Tribromtoluol durch die gänzliche Coincidenz ihrer Schmelzcurvenäste oder durch eine typische Form derselben ausgezeichnet sind, und darin ihre analoge Beeinflussung im Flüssigkeitszustande verathen, weichen die Schmelzcurven von 4-3-4-5-Tribromtoluol mit den 4-2-4-6-, 4-2-3-5-, 4-2-3-6- u. 4-2-4-5-Tribromtoluolen, und ebenso die Schmelzcurven von 4-2-3-4-Tribromtoluol mit den 4-2-4-5- und 4-2-3-6-Tribromtoluolen mehr oder weniger im Charakter von den übrigen Schmelzcurven ab.

Dann ist noch in Bezug auf die krystallographischen Constanten zu bemerken, dass die Verbindungen mit höchstem specifischem Gewicht diejenigen sind, welche krystallographisch die niedere Symmetrie besitzen. Dies ist vollkommen in Einklang mit derselben Eigenthümlichkeit, welche ich vor einiger Zeit habe nachweisen können an den binären Complexen von Bernsteinsäurenitril und Silbernitrat, welche alle rhombisch sind, wo aber die zur bisphenoidischen Klasse gehörige Verbindung auf einmal eine ganz abweichende Grösse des specifischen Gewichtes zeigt, und zwar in derselben Richtung, wie bei den hier untersuchten Körpern.

Fassen wir in erster Reihe die hier entdeckte Isomorphie zwischen zwei stellungsisomeren Benzolderivaten in's Auge, — eine Thatsache, welche wohl für immer die Meinung zerstören wird, als könnten zwei solcher Verbindungen nie eine continuirliche Mischungsreihe bilden.

Bei solchen isomorphen Körpern ist sowohl die Krystallstructur fast identisch, als auch der Bau des chemischen Moleküls, wie dies an unzähligen Fällen bekannt ist; man denke z. B. an die Isomorphie von Manganaten, Chromaten und Sulfaten, an die von Perchloraten und Permanganaten, an die von den Salzen einer Säure mit  $K$ ,  $(NH_4)$  oder  $Na$ ,  $Ag$  andererseits.

Wir schliessen dann auch hier mit grösster Wahrscheinlichkeit:

**Die Moleküle des 1-2-4-6-Tribromtoluols und diejenigen des 1-2-3-5-Tribromtoluols besitzen fast identischen molekularen Bau.**

In erster Reihe fragt es sich, ob dieses merkwürdige Resultat in Einklang zu bringen ist mit der jetzt herrschenden Ansicht über das gegenseitige Verhältniss der Substitutionsorte im Benzolmolekül.

Dass keine der Formulierungen des Benzolmoleküls ohne weiteres im Stande sein wird, diesen fast identischen Bau der beiden bezüglichen Moleküle zu veranschaulichen, davon kann man sich durch Prüfung am Modelle bald überzeugen. Weder die Kekulé'sche, noch die Armstrong-von Baeyer'sche Formulierung, noch auch die räumliche Vorstellungsweise von Körner, Loschmidt, Vaubel u. A. ist dazu im Stande. Denn alle diese Formeln, welche nur verschiedene Darstellungsweisen derselben Erfahrungsthatfachen sind, sind in Bezug auf ihre molekularen Bindungsverhältnisse und ihre räumliche Symmetrie vollkommen gleichwerthig.

Es können hier aber einige Thatfachen hervorgehoben werden, welche vielleicht nicht nur ein anderes Licht in diese dunkle Sachlage bringen werden, sondern auch in nächster Zukunft wohl bei der Erforschung der chemischen Substitution als krystallformändernde Ursache ihren Nutzen haben können.

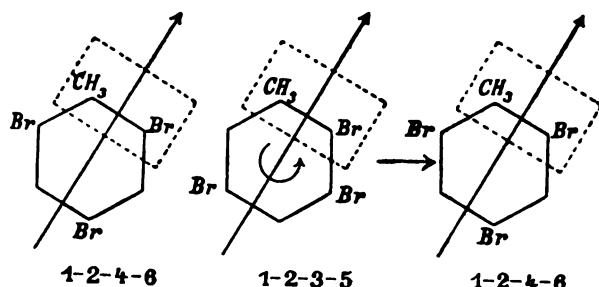
Betrachten wir — sei es in der planen Formulierung des Benzols, sei es in einer räumlichen, z. B. in dem Körner'schen Arrangement — einmal die Verbindungslinie von  $(CH_3)$  und  $Br$ , an den Orten 1 und 2 stehend, einen Augenblick für sich allein, d. h. ohne Rücksicht zu nehmen auf die Verschiedenheit der Gruppen, welche an die Orte 1 und 2 gestellt sind. Es ergibt sich dann, dass der Rest des Moleküls in Bezug auf diese Richtung im 1-2-4-6-, sowie im 1-2-3-5-Tribromtoluol ganz gleichartig gelegen ist; eine Drehung dieses Molekülrestes um eine Axe, senkrecht zur Linie (1—2), um  $180^\circ$  (s. Fig. 16) führt, wie leicht ersichtlich ist, beide Configurationen in einander über.

In Wirklichkeit ist aber die Richtung (1, 2) polar, da  $CH_3$  und  $Br$  doch immerhin verschieden sind. Je näher aber die Substituenten an den Orten 1 und 2 einander in morphotropischer oder chemischer Beziehung stehen, um so mehr werden sich die 1-2-4-6- und 1-2-3-5-Substitutionsproducte der Identität nähern.

Deshalb würde die an Identität grenzende Verwandtschaft beider Mole-

küle ganz verständlich sein, wenn man beweisen könnte, dass die Substituenten  $\text{CH}_3$  und  $\text{Br}$  in Bezug auf die bei Morphotropie in Frage kommenden Eigenschaften sich gleichwerthig geltend machten.

Fig. 16.



Dies trifft nun aber thatsächlich zu.

Bei manchen neueren Forschungen der physikalischen und organischen Chemie ist die Aufmerksamkeit der Chemiker schon vielfach auf eigenthümliche Verhältnisse gelenkt worden, welche ihren Grund haben in der Raumerfüllung der verschiedenen Substituenten im Molekül.

Es sind zahlreiche Fälle aufgefunden worden, in denen bestimmt zu erwartende Reactionen und Substitutionen ausblieben, welche am Einfachsten durch eine störende oder hemmende Wirkung erklärt werden, welche durch dem Substitutionsorte benachbarte Gruppen oder Atome auf die normale Reaction des am genannten Orte stehenden Radicals ausgeübt werden.

Von diesen merkwürdigen Einflüssen — diesen sogenannten »sterischen Hemmungen« — besitzen wir ein schönes Beispiel in den Untersuchungen V. Meyer's und seiner Schüler in Bezug auf die Esterification der ortho-substituirten organischen Säuren. Genannte Forscher haben in mehreren Arbeiten gezeigt, dass die Esterification solcher Säuren in den Fällen, wo beide Ortho-Stellungen zur Carboxylgruppe von Substituenten besetzt sind, entweder verzögert oder selbst gänzlich aufgehoben wird. Die einzelnen Radicale und Atome verhalten sich dabei gänzlich verschieden, und diese Verschiedenheiten scheinen nicht so sehr durch die chemische Natur der Substituenten, als vielmehr durch deren Raumerfüllung bedingt zu sein. Und dabei hat es sich nun gezeigt, dass dieser »sterische« Einfluss wirklich bei  $\text{Br}$  und dem Methylradical ganz analog ist<sup>1)</sup>; Methyl

1) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 27, 510; 1895, 28, 182, 1254, 1798 Anm., 2773, 3197; 1896, 29, 881. — V. Meyer und Sudborough, ebenda 1894, 27, 1580, 3146. — Wegscheider, Monatsh. 1895, 16, 187; Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 28, 1468, 2535, 3127. — Shukoff, ebenda 1895, 28, 3204. — H. Goldschmidt, ebenda 1895, 28, 3224. — Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. 1895, 16, 402. — van Loon und V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 29, 889. Vgl. auch Angeli, Chem. Centralbl. 1896, 1, 787; Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 29, 591 Ref.

verzögert die Esterification ausserordentlich stark; das *Br*-Atom hebt sie vollständig auf.

Dass diese Verhältnisse, welche man ebenfalls bei der Oximierung der substituirten Chinone<sup>1)</sup> wieder findet, in der Raumerfüllung dieser Ortho-Substituenten begründet sind, ist gar keinem Zweifel unterworfen. Aber auch die Ansichten J. Traube's<sup>2)</sup> über das Verhältniss der Volumina solcher Radicale und Atome und über die Molekulargrösse im flüssigen und festen Aggregatzustande lassen solche Deutung als in hohem Grade wahrscheinlich erkennen.

Nach Traube ist das Volum des Methylradicals zu berechnen auf:  $9,9 + 3 \times 3,4 = 19,2$ ; das Volum des *Br*-Atoms ist ebenso: 17,7, also durchaus analog.

Während als Werth für das Molekularvolum der sechs isomeren Tri-bromtoluole (unter Annahme, dass das Benzol wohl einen  $C_6$ -Ring, aber keine Doppelbindungen enthält) sich nach Traube berechnen lässt:  $V = 7 \times 9,9 + 5 \times 3,4 + 3 \times 17,7 - 8,4 = 129,8$ , ist die gefundene Zahl im Mittel 133,6, d. h. um 3,8 grösser, was nach Traube auf eine Molekulargrösse im festen Zustande von  $\frac{15 \text{ (circa)}}{3,8} = 4 \times (C_7H_5Br_3)$  deuten würde.

Berechnet man nun einmal dieses Volum, wenn statt  $CH_3$  ein *Br*-Atom gesetzt wird, und zweitens, wenn statt eines *Br*-Atoms die  $CH_3$ -Gruppe substituiert wird, so ergibt sich

im ersten Falle:  $V_1 = 6 \times 9,9 + 2 \times 3,4 + 4 \times 17,7 - 8,4 = 128,3$ ,  
im zweiten - :  $V_2 = 8 \times 9,9 + 8 \times 3,4 + 2 \times 17,7 - 8,4 = 131,3$ ,  
d. h. Werthe, welche vollkommen analog erscheinen.

Die gleichgeartete morphotropische Wirkung von  $CH_3$  und *Br* wurde obendrein qualitativ schon 1870 von Groth erkannt in seiner bekannten Abhandlung (Pogg. Ann. 141), insoweit nämlich, dass beide Substituenten die Symmetrie des Krystalles in vielen Fällen zu erniedrigen pflegen, allerdings die  $CH_3$ -Gruppe in stärkerem Grade als das *Br*-Atom. Und dass die Raumerfüllung dabei wohl thatsächlich der morphotropisch am stärksten wirkende Factor ist, lässt sich u. a. noch zeigen an den beiden morphotropisch-analog Substituenten *OH* und  $NO_2$ . Denn nach Traube's Zahlen ist das Volum

$$\begin{aligned} \text{für } OH: V_{HO} &= 2,3 + 3,4 = 5,4 \\ \text{und für } NO_2: V_{NO_2} &= 1,5 + 2 \times 2,3 = 6,1, \end{aligned}$$

1) Kehrman, Ber. d. d. chem. Ges. 1888, 21, 3345; 1894, 27, 247; Journ. f. pr. Chem. 1889 [2], 39, 349, 392. — Vgl. auch Nietzki und Schneider, Ber. d. d. chem. Ges. 1894, 27, 1434.

2) J. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2924; 31, 430. — H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. — W. Herz, Samml. chem. techn. Vorträge 1899, 4. Ueber die Molekulargrösse der Körper, S. 31—38.

bei der wahrscheinlichen Annahme, dass in  $NO_2$  das  $N$ -Atom trivalent ist. Auch diese beiden Volumina sind durchaus analog.

Ja, an Traube's Zahlen lässt sich eben der abweichende Charakter des Fluors unter den Halogenen bei V. Meyer's Esterificationsversuchen herleiten.

Denn aus den Zahlen:

$$Cl = 13,2; \quad Br = 17,7; \quad J = 21,4,$$

berechnet sich:

$$V_{Br} - V_{Cl} = 17,7 - 13,2 = 4,5; \quad V_J - V_{Br} = 21,4 - 17,7 = 3,7,$$

also nahe gleich; da aber  $F = 5,5$  ist, so wird

$$V_{Cl} - V_F = 7,7,$$

d. h. fast der doppelte Werth.

Damit ist die exclusive Rolle des Fluors unter den Halogenen bei diesen sterischen Erscheinungen ganz deutlich gestempelt. Ich bin natürlich weit davon entfernt, die Traube'schen Ansichten als endgültige Beweise zu betrachten; ich verweise nur auf die merkwürdigen Uebereinstimmungen.

Nach dem Vorigen erscheint also die Beeinflussung der Substituenten in Bezug auf die Aenderung der Krystalsymmetrie wohl hauptsächlich begründet in der Raumerfüllung dieser Substituenten. Dann aber ist es selbstverständlich, dass bei analoger Function von  $CH_3$  und  $Br$  in dieser Hinsicht — wie sie durch viele chemische Thatsachen bewiesen ist — jedenfalls die innige Verwandtschaft von 1-2-4-6- und 1-2-3-5-Tribromtoluol bestehen kann, wie dies auch die krystallographische Beobachtung ergeben hat.

Dass aber mit diesen Ansichten noch nicht eine endgültige Erklärung für die hier obwaltenden Eigenthümlichkeiten gegeben ist, ist aus folgender Ueberlegung ersichtlich.

Wenn die oben angeführten Gründe allein bestimmend wären für die Symmetrie des Moleküls, so würde es nicht zu verstehen sein, warum auch die isomeren Körper 1-2-5-6- und 1-2-3-4-, welche in Bezug auf den Zusammenhang der Substituentenorte im Molekül in gleicher Beziehung zu einander stehen, wie die beiden isomorphen Verbindungen, nicht dieselben krystallographischen Beziehungen zu einander zeigen sollten, wie die zwei genannten Körper. Dass dies nicht zutrifft, ist eben ein Beleg dafür, dass die Substitution im Benzolmolekül eine Deformirung des Moleküls nach sich zieht. Warum diese Verzerrung nun bei den Substitutionen 1-2-4-6- und 1-2-3-5- derartig ist, dass die nahe molekulare Verwandtschaft der isomeren Körper sich noch äussern kann, dagegen bei der Stellung 1-2-5-6- und 1-2-3-4- diese Verwandtschaft nicht mehr so deutlich zu erkennen ist, darüber fehlt uns bis jetzt alle Einsicht.

Und dass es eben nur zwei unter diesen sechs so nahe verwandten Derivaten giebt, welche eine analoge Form des Moleküls erkennen lassen, ist doch ein sicherer Beweis für den Satz, dass schon bei einfacher Substitution eine relativ grosse Deformation des Benzolmoleküls, wenigstens in Bezug auf die mutuelle Lage der sechs Substitutionsorte, eintritt.

Wäre dies nicht der Fall, so würde es ganz unverständlich sein, wie die besondere Formverwandtschaft des 1-2-3-5- und 1-2-4-6-Derivates eintreten konnte, während es doch an allen ebenen und räumlichen Structurmodellen leicht ersichtlich ist, dass diese zwei Verbindungen in Bezug auf die räumliche Lage der Substituenten in genau demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie jedes andere Paar der sechs isomeren Glieder, so lange man den relativen Ort der sechs Substitutionsstellen in den Benzolderivaten als identisch mit dem im Benzolmolekül selbst annimmt. Dass aber nichtsdestoweniger die aus der Theorie berechnete Zahl der möglichen isomeren Körper bis jetzt immer der Beobachtung entspricht, kommt eben deshalb, weil bei solcher Verzerrung doch an der gegenseitigen chemischen Relation der Substituenten — und eben nur diese wird durch die der Erfahrung angepassten Formeln ausgedrückt, nicht die räumliche Lage derselben — nichts geändert wird.

Dass natürlich eine weitere Verzerrung des Moleküls oder eine Anzahl anderer räumlicher Lagerungen der Atome immerhin möglich bleiben, sei es unter dem Einflusse von verschiedenen Lösungsmitteln, sei es durch Temperaturänderung oder Lichtwirkung, und dass dadurch bei gegebener Substitution eine noch grössere Zahl von isomeren Formen bestehen könnte, als wir beobachten, ist selbstverständlich. Und es will mir als eine gar nicht gewagte Hypothese erscheinen, wenn wir viele der in unzähliger Anzahl bekannten Fälle, dass mehrere Modificationen solcher Verbindungen auftreten, als thatsächlich ebenso viele Beispiele von besonderen, isomeren Gliedern der Reihe betrachten wollten, welche isomere Körper aber einer so instabilen Lage der Atome entsprechen, dass sie im Vergleich zu den gewöhnlich beobachteten Gliedern immerhin als die »labileren« zu betrachten wären.

Wenden wir uns aber noch einmal zu den hier gefundenen Thatsachen.

Dass die hier aufgefundenen Relationen bloss zufällige sein würden, ist sehr unwahrscheinlich, weil eben die Wahl der untersuchten Verbindungen eine ganz willkürliche war. Dann aber ist die sich aufdrängende Frage: Giebt es bei jeder vollständigen Reihe solcher Tetrasubstitutionsproducte mit drei identischen Substituenten immer eine solche Isomorphie? Oder wird sich, wenn man statt des intensiv wirkenden Broms einen Substituenten von schwacher morphotropischer Kraft, z. B. das  $\text{—NO}_2\text{—}$  oder  $\text{—OH—}$  Radical nimmt, nicht eine noch innigere Beziehung, vielleicht eine Identität ergeben?

Und wenn man bei diesen Tribromtoluolen die Substitution noch weiter fortsetzt, z. B. durch  $NO_2$  oder  $Br$ , wird dann die Isomorphie erhalten bleiben, oder wird sie sich vielleicht nachher zwischen zwei anderen Gliedern der Reihe offenbaren?

Die Coincidenz der Schmelzcurven endlich, welche auf eine gewisse Analogie, vielleicht auf Identität der Mischungswärmen hinweist, stellt sie vielleicht ein allgemeines Gesetz dar, und warum ist in jenem Falle eine solche Beziehung in der Energieänderung beim Schmelzen und Mischen, d. h. bei dem Zerfall der complexen Krystallmoleküle und der Mischung der Moleküle im Flüssigkeitszustande, vorhanden, eben bei solchen Körpern, welche aus gleichen Atomen aufgebaut sind? Giebt es vielleicht noch andere Eigenschaften solcher isomerer Verbindungen, welche sich in gleichartigen Beziehungen offenbaren würden?

Welches unermessliche Gebiet der Naturforschung liegt hier vor unseren Augen! Hier häufen sich die neuen Probleme zu den älteren an, wie sich zahlreiche Meereswellen an jede verschwindende Welle anreihen.

Ich beabsichtige, in nächster Zukunft einige der hier gestellten Probleme weiter zu verfolgen. Dass aber vorliegende Untersuchung das Interesse für diese Richtung der krystallographisch-chemischen Forschung bei den Fachgenossen ein wenig beleben möge, ist des Verfassers wohlgemeinter Wunsch.

---

## XXIII. Das normale schwefelsaure Ammonium und die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe.

Von

A. E. H. Tutton in Oxford.

(Mit 2 Textfiguren.)

In früheren Mittheilungen hat Verf. die morphologischen und physikalischen Eigenschaften sowohl der krystallisirten normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium, als auch diejenigen der analogen Selenate beschrieben (diese Zeitschr. 1894, 24, 1; 1897, 29, 63; 1899, 31, 426).

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchungen und auch derjenigen über zahlreiche Doppelsulfate und Doppelselenate, welche dieselben Alkalimetalle erhalten (diese Zeitschr. 1893, 21, 491; 1896, 27, 113, 252 und 266; 1900, 33, 1; 1902, 35, 529), ist, dass die gesammten morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle dem Fortschreiten der Atomgewichte der darin enthaltenden Alkalimetalle nachfolgen.

Vorliegende Mittheilung enthält die Resultate einer ähnlichen Untersuchung über Ammoniumsulfat, welche unternommen worden ist, um die Wirkung der Ersetzung eines Alkalimetalles durch die  $NH_4$ -(Ammonium-) Gruppe festzustellen, und den Charakter der Krystallstructur zu erklären, welche eine so ausserordentliche Ersetzung ohne Zerstörung des Isomorphismus erlaubt.

Es ist etwas erstaunlich, dessenungeachtet aber eine Thatsache, dass die Eigenschaften dieses Salzes noch nicht vollkommen untersucht worden sind. Selbst die darüber existirenden Angaben sind einander widersprechend und zum Theil ganz unrichtig. Schwefelsaures Ammonium ist nicht unter den von Topsøe und Christiansen untersuchten Salzen eingeschlossen, und es sind keine goniometrischen Messungen seiner Krystalle seit denjenigen für zwei Winkel von Mitscherlich im Jahre 1830 ausgeführt worden.



### Darstellung und Analyse der Krystalle.

Die in dieser Arbeit angewandten Krystalle wurden durch sehr langsame Krystallisation gesättigter, aber nicht übersättigter, Lösungen bei kaltem, trockenem Wetter und gewöhnlichem atmosphärischem Drucke dargestellt. Die Krystalle des schwefelsauren Ammoniums sind unzweifelhaft hygroskopisch, so dass bei feuchtem Wetter die Flächen sich ziemlich schnell verschlechtern. Dünne Schichten des der Luft ausgesetzten gepulverten Salzes werden schnell in kleine Tröpfchen gesättigter Lösung umgewandelt. Also kann man die Krystalle nicht durch freies Verdunsten einer gesättigten Lösung in feuchter Luft erhalten; wird aber das Wetter trocken, so bilden sich sofort Krystalle, obgleich die Temperatur sich nicht nothwendig erniedrigt. In geringer Menge benetzt die gesättigte Lösung metallische oder andere harte Oberflächen nicht, sondern rollt in sphärischen Tropfen über ihnen hin und her, genau wie Quecksilber.

Das Ausgangsmaterial wurde durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt.

Eine Bestimmung des Gehaltes an Schwefelsäure von 4,8295 g einer Probe der Krystalle gab 3,2382 g schwefelsaures Baryum, welches 60,77 %  $SO_3$  entspricht. Berechnet ist 60,64.

### Löslichkeit.

Die Löslichkeit ist von Alluard (Comptes rendus 59, 500) für sechs Temperaturen bestimmt und eine Curve construirt worden, aus welcher die Löslichkeit für je  $10^\circ$  abgeleitet worden ist. Bei  $0^\circ$  lösen 100 g Wasser 71,0 g schwefelsaures Ammonium; bei  $10^\circ$  73,65; bei  $20^\circ$  76,30; und so weiter 2,65 g mehr für je  $10^\circ$ , bis bei  $100^\circ$  die Löslichkeit 97,50 g ist. Alluard giebt weiter an, dass eine gesättigte Lösung bei  $107,5^\circ$  siedet.

Um die Arbeit des Verfassers streng vergleichbar mit seinen Resultaten über die Löslichkeit der Alkalimetallsalze zu machen, wurde eine Bestimmung der Löslichkeit unter genau denselben Bedingungen gemacht. 30 ccm einer gesättigten Lösung, welche während mehrerer Tage über ausgeschiedenen Krystallen in einem mit einer Glocke bedeckten Gefässe bei gewöhnlichem Drucke gestanden hatte, um genaues Gleichgewicht zwischen Krystall und Lösung herzustellen, wurde bei  $8,2^\circ$  in eine Platinschale übergossen und bis zur Trockenheit auf dem Wasserbade verdunstet. Das zurückgebliebene Salz wurde weiter sechs Tage im Luftbade getrocknet, am ersten Tage bei  $80^\circ$ , am zweiten bei  $100^\circ$  und an den anderen bei  $120^\circ$ , bis es beim Wägen kein Gewicht mehr verlor. Da schwefelsaures Ammonium bei  $140^\circ$  schmilzt, kann man eine höhere Temperatur als  $120^\circ$  nicht ohne Gefahr anwenden.

55,8294 g dieser bei  $8,2^\circ$  gesättigten Lösung gaben 23,7068 g des wasserfreien Salzes. Daher lösen 100 g Wasser bei  $8,2^\circ$  73,8 g schwefelsaures

Ammonium. Dieses Resultat stimmt ziemlich gut mit demjenigen von Alluard überein; für 8,2° würde sein Werth 73,47. sein.

#### Dichtigkeit der wässerigen Lösungen.

Die Dichten von drei Lösungen genau bekannter Concentration wurden im Laufe der später zu beschreibenden Bestimmungen der Refractions-constante des gelösten Salzes erhalten. Sie sind wie folgt.

Dichten der Lösungen des schwefelsauren Ammoniums bei 20°/4°.

Concentrationsprocente:	Specifisches Gewicht:
40,64	1,2339
40,35	1,2334
35,00	1,2030

Schiff (Ann. der Chem. und Pharm. 110, 74) giebt die Dichten wässriger Lösungen dieses Salzes. Für eine 40%-Lösung erhielt er 1,2284, und für eine 35%-Lösung 1,2004. Diese Werthe sind viel zu niedrig, und der Schiff'sche Werth für das wasserfreie Salz ist auch viel niedriger als der des Verfassers; also liegt vielleicht ein gemeinschaftlicher Irrthum bei den Schiff'schen Bestimmungen vor.

#### Goniometrie.

Vierzehn vortreffliche Krystalle wurden aus sechs verschiedenen Krystallisationen für die goniometrischen Messungen ausgewählt. Mehrere dieser Krystalle waren ausserordentlich schön, und einer unter ihnen, Nr. 4, war der vollkommenste Krystall, mit welchem Verfasser je gearbeitet hat; die gesammten sehr zahlreichen Flächen lieferten absolut scharfe, helle, einheitliche Signalbilder.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Messungen und Berechnungen.

#### Morphologische Winkel des schwefelsauren Ammoniums.

	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Ber.:	Diff.:
$ap = (100):(110)$	4	29° 20'—29° 27'	29° 23'	29° 24'	—1'
$pp' = (110):(130)$	35	29 50—30 4	29 59	30 0	—1
$p'b = (130):(010)$	37	30 29—30 42	30 36	30 36	0
$pb = (110):(010)$	36	60 19—60 46	60 35	60 36	—1
$pp = (110):(1\bar{1}0)$	22	58 43—58 57	58 49	58 48	+1
$cq''' = (004):(012)$	4	20 1—20 20	20 9	20 6	+3
$q'''q = (012):(011)$	3	45 54—46 12	46 3	46 6	—3
$cq = (004):(011)$	37	36 7—36 20	36 12	36 12	0
$qq' = (011):(021)$	30	49 21—49 35	49 27	49 28	—1
$q'b = (021):(010)$	34	34 10—34 26	34 20	34 20	0
$qb = (011):(010)$	44	53 40—53 56	53 48	53 48	0

	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Ber.:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} ao = (100):(111) \\ oq = (111):(011) \\ oo = (111):(1\bar{1}\bar{1}) \end{array} \right.$	6 58 28	$43^{\circ}36' - 43^{\circ}44'$ $46\ 15 - 46\ 27$ $87\ 14 - 87\ 23$	$43^{\circ}39'$ $46\ 21$ $87\ 18$	$43^{\circ}39'$ * $87\ 18$	0'  0
$ao' = (100):(112)$	—	—	—	$58\ 37$	—
$\left\{ \begin{array}{l} bo = (010):(111) \\ oo = (111):(1\bar{1}\bar{1}) \end{array} \right.$	70 28	$65\ 50 - 66\ 3$ $48\ 0 - 48\ 16$	$65\ 56$ $48\ 7$	$65\ 56$ $48\ 8$	0 —1
$\left\{ \begin{array}{l} bo' = (010):(112) \\ o'o' = (112):(1\bar{1}\bar{2}) \end{array} \right.$	— —	— —	— —	$72\ 56$ $34\ 8$	— —
$\left\{ \begin{array}{l} co' = (001):(112) \\ o'o = (112):(111) \\ co = (001):(111) \\ op = (111):(110) \\ o'p = (112):(110) \end{array} \right.$	3 3 76 82 3	$36\ 35 - 36\ 42$ $49\ 24 - 49\ 35$ $56\ 3 - 56\ 14$ $33\ 42 - 33\ 59$ $53\ 46 - 53\ 25$	$36\ 39$ $49\ 28$ $56\ 9$ $33\ 51$ $53\ 22$	$36\ 42$ $49\ 27$ $56\ 9$ * $53\ 18$	—3 +1 0  +4
$\left\{ \begin{array}{l} po = (110):(1\bar{1}\bar{1}) \\ oq' = (1\bar{1}\bar{1}):(0\bar{2}\bar{1}) \\ q'p = (0\bar{2}\bar{1}):(1\bar{1}\bar{0}) \end{array} \right.$	62 55 57	$64\ 22 - 64\ 38$ $49\ 18 - 49\ 33$ $66\ 0 - 66\ 12$	$64\ 30$ $49\ 24$ $66\ 6$	$64\ 31$ $49\ 24$ $66\ 5$	—1 0 +1
$\left\{ \begin{array}{l} po' = (110):(1\bar{1}\bar{2}) \\ o'q = (1\bar{1}\bar{2}):(0\bar{1}\bar{1}) \\ pq = (110):(0\bar{1}\bar{1}) \\ qp = (0\bar{1}\bar{1}):(1\bar{1}\bar{0}) \end{array} \right.$	— — 65 68	— — $106\ 47 - 106\ 59$ $73\ 4 - 73\ 14$	— — $106\ 52$ $73\ 8$	$71\ 58$ $34\ 53$ $106\ 51$ $73\ 9$	— — +1 —1
$\left\{ \begin{array}{l} p'o = (130):(111) \\ oo' = (111):(1\bar{1}\bar{2}) \\ o'q' = (1\bar{1}\bar{2}):(0\bar{2}\bar{1}) \\ oq' = (111):(0\bar{2}\bar{1}) \\ q'p' = (0\bar{2}\bar{1}):(1\bar{1}\bar{0}) \end{array} \right.$	56 — — 56 58	$43\ 53 - 44\ 7$ — — $91\ 4 - 91\ 28$ $44\ 32 - 44\ 52$	$44\ 4$ — — $91\ 17$ $44\ 43$	$44\ 0$ $45\ 16$ $46\ 4$ $91\ 17$ $44\ 43$	+1 — — 0 0
$\left\{ \begin{array}{l} p'o' = (130):(112) \\ o'q = (112):(0\bar{1}\bar{1}) \\ p'q = (130):(0\bar{1}\bar{1}) \\ qp' = (0\bar{1}\bar{1}):(1\bar{1}\bar{0}) \end{array} \right.$	— — 52 53	— — $120\ 25 - 120\ 43$ $59\ 19 - 59\ 37$	— — $120\ 33$ $59\ 27$	$58\ 50$ $61\ 43$ $120\ 33$ $59\ 27$	— — 0 0

Gesamtzahl der Messungen: 1222.

Der Habitus der Krystalle ist tafelförmig nach dem Brachypinakoid  $b\{010\}$ .

Das morphologische Axenverhältniss ist

$$a : b : c = 0,5635 : 1 : 0,7319.$$

Die beobachteten Formen waren die folgenden:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $p'\{130\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $q'\{021\}$ ,  $q''\{042\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $o'\{112\}$ .

Mitscherlich<sup>1)</sup>, in seiner Mittheilung über den Isomorphismus des schwefelsauren, selensauren und chromsauren Kaliums und des schwefelsauren Ammoniums, giebt  $111^{\circ}15'$  und  $121^{\circ}8'$  für zwei Winkel an, welche man, mit Hülfe der zwei von ihm gegebenen, den allgemeinen Habitus der vier Salze andeutenden Figuren; als die Supplemente von  $q'q' (= 2bq')$  und  $pp (= 2ap)$  leicht identificiren kann; sie entsprechen  $bq' = 34^{\circ}22'$  und  $ap = 29^{\circ}26'$ , und weichen nur  $2'$  von denen des Verfassers ab. Eine Tabelle der übrigen Winkel von Kaliumsulfat ist mit gegeben, aber nur die zwei citirten Winkel für Ammoniumsulfat, mit der Bemerkung, dass die anderen Winkel sehr ähnlich denjenigen des Kaliumsalzes sind. Er giebt für das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 4 : 4,772 : 4,2953,$$

welches, wenn es auf  $b$  als Einheit bezogen wird, entspricht:

$$a : b : c = 0,5643 : 1 : 0,7340.$$

Dieses Verhältniss liegt dem des Verfassers ziemlich nahe.

Mitscherlich beschreibt keine Zwillinge des schwefelsauren Ammoniums, obgleich er diejenigen des Kaliumsulfats erwähnt. Er beobachtete alle in der Liste gegebenen Formen mit Ausnahme der Pyramide  $o'\{112\}$ .

Die gemeinschaftliche sphärische Projection für die ganze Reihe von Sulfaten und Selenaten ist in dieser Zeitschr. 29, 68 gegeben worden.

Krystalle des schwefelsauren Ammoniums, welche schnell in einer Nacht durch Erkalten und geringes Verdunsten heisser, etwas übersättigter Lösungen

abgesetzt werden, zeigen in der Regel die Gestalt, welche in Fig. 1 repräsentirt ist.

Sie sind nicht flächenreich, und gewöhnlich besonders tafelförmig parallel dem Brachypinakoid  $b\{010\}$ .

Fig. 2 repräsentirt die viel mehr entwickelte Form der Krystalle, welche sich langsam aus kalten gesättigten Lösungen unter

den schon specificirten Bedingungen absetzen.

Die 14 gemessenen Krystalle gehörten diesem Typus an. Das Brachypinakoid  $b\{010\}$  war immer vorhanden und von beträchtlicher Grösse, obgleich verhältnissmässig nicht so gross, um einen tafelförmigen Habitus zu bedingen. In der That waren diese höchst vollkommenen, ausgewählten Krystalle ziemlich gleich gut ausgebildet in Hinsicht auf die  $b$ -Flächen, diejenigen des primären Prismas  $p\{110\}$  und die beiden Brachydomen  $q\{044\}$

Fig. 1.

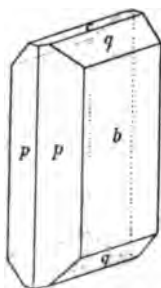
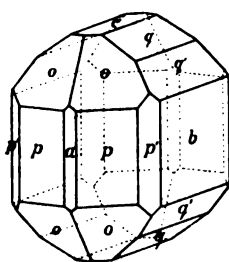


Fig. 2.



<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Phys. Chem. 18, 468.

und  $q'\{021\}$ . Die Flächen des zweiten Prismas  $p'\{130\}$ , der Pyramide  $o\{111\}$  und der Basis  $c\{001\}$  waren gewöhnlich kleiner als diejenigen der vier eben erwähnten Formen. Die beiden Flächen der Basis waren nicht immer vorhanden, und einer der gemessenen Krystalle zeigte nur schwache Spuren von einer solchen; gewöhnlich aber war wenigstens eine  $c$ -Fläche gut ausgebildet und lieferte immer ein scharfes Signalbild. Das Makropinakoid  $a\{100\}$  war am geringsten entwickelt von allen primären Formen; nur an zwei Krystallen wurden Flächen davon beobachtet, welche gross genug waren, um gute Bilder zu liefern, und in der Regel wurden bloss lineare Spuren gefunden. Die Flächen der Pyramide  $o'\{112\}$  waren nur an einem der ausgewählten Krystalle anwesend und waren äusserst klein; doch gaben sie zuverlässige Reflexbilder. Sehr winzige Flächen des Brachydomas  $q'''\{012\}$  wurden ebenfalls an demselben Krystalle beobachtet.

Schwefelsaures Ammonium ist im Allgemeinen weniger flächenreich, als die Sulfate und Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium. Keine Spur von den Formen  $o''\{332\}$ ,  $q''\{031\}$ ,  $m\{102\}$  oder  $s\{132\}$  wurde beobachtet, welche an den Krystallen der anderen (metallischen) Salze der Reihe gefunden worden sind. Im Habitus ähnelt schwefelsaures Ammonium mehr dem schwefelsauren Kalium als irgend einem anderen Gliede der Reihe.

Drillingskrystalle des schwefelsauren Ammoniums sind häufig und ähnlich im Charakter den wohl bekannten Drillingen des Kaliumsulfats und denjenigen des Kaliumselenats, welche auf S. 70 der Selenatmittheilung des Verfassers beschrieben worden sind.

#### Spaltbarkeit.

Es giebt eine vortreffliche Spaltbarkeit bei den Krystallen des schwefelsauren Ammoniums, parallel der Basis  $c\{001\}$ . Dieselbe ist auch eine Spaltungsebene bei den Krystallen der Sulfate und Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium. Diese Salze zeigen aber eine zweite Spaltungsrichtung, parallel dem Brachypinakoid  $b\{010\}$ , und die Spaltbarkeit längs dieser Ebene ist die vollkommenste. Keine Spur von Spaltbarkeit nach dieser Richtung ist bei dem Ammoniumsulfate zu beobachten. Die gespaltenen Oberflächen, genau parallel der Basis, lieferten vortreffliche Reflexbilder des Signals.

Groth (Physikalische Krystallographie, dritte Aufl., S. 396) giebt die Spaltbarkeit des schwefelsauren Ammoniums als parallel  $a\{100\}$  an. Dieses ist ein Irrthum, welcher sich wahrscheinlich eingeschlichen hat in Folge der Verwirrung, welche durch die Umkehrung der Mitscherlich'schen Axenordnung (welche identisch mit derjenigen von Groth und dem Verfasser ist) von Grailich und v. Lang verursacht worden ist, welche zuerst die Spaltbarkeit beobachtet haben (Sitz.-Ber. k. Akad. der Wiss. 1858, 32, 53 und 33, 435 und 440). Diese Mittheilungen beschäftigten sich mit den

Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften der Krystalle und ihrer Spaltbarkeit, und es wurde gezeigt, dass die Richtung der stärksten magnetischen Wirkung diejenige der Normale der Spaltungsrichtung ist. Die Sulfate von Ammonium und Kalium sind unter anderen Substanzen untersucht worden, und es ist bewiesen worden, dass, wenn  $a$  die Richtung der stärksten (para- oder dia-)magnetischen Wirkung repräsentirt,  $c$  diejenige der schwächsten und  $b$  diejenige der mittleren senkrecht zur Ebene  $ac$ , und wenn man diese Zeichen nach der Reihenfolge der krystallographischen Axen anordnet, und wenn weiter  $\pi$  paramagnetische und  $\delta$  diamagnetische Wirkung repräsentiren, so ist das Schema der magnetischen Wirkung für die beiden Sulfate von Ammonium und Kalium  $\delta(cab)$  und die Spaltbarkeit parallel  $b\{010\}$ . Die am Anfange der Mittheilung gegebenen und nach Mitscherlich citirten Axenverhältnisse sind aber:

$$\begin{array}{lcl} \text{für schwefelsaures Ammonium} & a : b : c = & 1 : 0,7340 : 0,5643, \\ - & - & \text{Kalium} \quad a : b : c = 1 : 0,7464 : 0,5727. \end{array}$$

Nun ist hier die Ordnung eine solche, dass das  $a$  von Grailich und v. Lang dem  $b$  von Mitscherlich, Groth und dem Verf. gleich ist,  $b$  entspricht  $c$ , und  $c$  dem  $a$ . Wenn man die Bezeichnung von Grailich und v. Lang in diejenige von Mitscherlich, Groth und Verf. übersetzt, so wird das Schema des Magnetismus  $\delta(bca)$  und die Spaltungsrichtung  $c\{001\}$ .

Also stimmen Verfasser und Grailich und v. Lang, was die Spaltungsrichtung des Ammoniumsulfats betrifft, ganz überein. Grailich und v. Lang aber erwähnen nicht die andere vollkommenere Spaltungsrichtung des schwefelsauren Kaliums parallel dem Brachypinakoid  $b\{010\}$ . Die That- sache, dass diese letztere Spaltungsrichtung nicht beim Ammoniumsulfate entwickelt ist, unterscheidet dieses Salz von den Sulfaten und Selenaten von Kalium, Rubidium und Cäsium und ist ohne Zweifel durch die verschiedene atomistische Anordnung verursacht, welche durch die Ersetzung eines Metalles durch die  $NH_4$ -Gruppe (welche die Hinzufügung von acht Atomen mehr bedeutet) hervorgebracht wird.

#### Specifisches Gewicht.

Vier Bestimmungen des specifischen Gewichtes wurden nach derselben Methode wie bei den Sulfaten und Selenaten der Alkalimetalle ausgeführt. Die ausgewählten Krystalle wurden zuerst so fein als möglich gepulvert; das Pulver war immer etwas anhaftend, theils wegen aus der Luft angezogener Feuchtigkeit, theils wegen der geringen Spuren von Mutter- lauge, welche früher in den gewöhnlich anwesenden kleinen Höhlungen eingeschlossen worden waren. Alsdann wurde es in eine Platinschale übertragen und während zweier Tage auf  $80^\circ$  erhitzt. Das so erhaltene trockene Pulver wurde zunächst viel feiner gepulvert, bis es durch ein Sieb aus feinstem Platinnetz durchging. Dieses äusserst feine Pulver wurde weiter

einen Tag lang bei  $120^{\circ}$  erhitzt, um irgend welche andere Feuchtigkeit zu entfernen. Endlich wurde es noch einmal durchgeseiht und während zweier Tage auf  $120^{\circ}$  erhitzt.

Das so erhaltene wasserfreie Pulver wurde heiss in das Pyknometer übertragen; dieses wurde im Exsiccator gekühlt und die Kappe über den Stöpsel aufgesetzt, wenn es erkaltet war. Also war das wasserfreie Salz nur einen Augenblick in Berührung mit der gewöhnlichen Luft, und während es zu heiss war um Feuchtigkeit anzuziehen. Da schwefelsaures Ammonium bei  $140^{\circ}$  schmilzt, kann man eine höhere Temperatur als  $120^{\circ}$  nicht anwenden, ohne Gefahr den krystallisirten Zustand zu beeinträchtigen.

Tetrachlorkohlenstoff war die angewandte Flüssigkeit, wie bei den anderen Salzen der Reihe.

Die folgenden sind die Resultate der Bestimmungen.

Menge des Salzes:	Spec. Gew. bei $20^{\circ}/40^{\circ}$ :
5,1423	1,7691
5,5439	1,7686
5,6363	1,7684
4,8944	1,7687
	<hr/> Mittel 1,7687

Die früheste bekannte Bestimmung des specifischen Gewichtes von Ammoniumsulfat wurde von Hassenfratz im siebenten Jahre der französischen Republik (1798) ausgeführt (Ann. Chim. 28, 3). Sie ist als ausserordentlich nahe der Wahrheit interessant, denn der erhaltene Werth war 1,7676. Die Methode war im Principe derjenigen des Pyknometers ähnlich, aber letzteres hatte eine kolossale Grösse und wog 262 g. Die Flüssigkeit war Quecksilber, von welchem der Inhalt 2018 g war. Die Luft wurde mit Hülfe einer grossen Luftpumpe entfernt.

Playfair und Joule bestimmten das spec. Gew. des  $SO_4(NH_4)_2$  zweimal. Ihre Bestimmung im Jahre 1845 gab 1,750 (Memoirs of the Chem. Soc. 2, 423). Die zweite im Jahre 1848 lieferte den Werth 1,76147 für  $4^{\circ}$  (Journ. Chem. Soc., 1, 138). Es ist interessant zu beobachten, dass die in diesen Mittheilungen gegebene Formel  $NH_4O.SO_3 + HO$  ist, welche der modernen Formel  $(NH_4)_2SO_4 + H_2O$  entspricht. Man nahm zu jener Zeit an, dass das Salz ein Molekül Krystallwasser besitze. Mitscherlich behielt auch diese Ansicht, weil er sagt (loc. cit.) »dass das Ammoniak mit zwei Proportionen Wasser das Kali vertritt«.

Schiff erhielt im Jahre 1858 (Ann. der Chem. und Pharm. 107, 64) 1,628, ein Werth, welcher unzweifelhaft zu niedrig ist.

Pettersson (Nova Acta R. Soc. Scient. Upsaliensis 1874) fand 1,770 als Mittelwerth von vier Bestimmungen, deren Grenzen 1,766 und 1,775 waren, bei  $17,9^{\circ}$  zu  $18,6^{\circ}$ .

F. W. Clarke giebt (Constants of Nature Vol. 1, S. 79) den Werth 4,765 für 20,5° als Resultat einer Bestimmung, welche von Wilson in seinem Laboratorium ausgeführt worden ist.

Schröder (Ber. der deutsch. chem. Ges. 11, 2244) giebt 4,773 als Resultat seiner spätesten Bestimmung.

Eine Reihe specifischer Gewichte des schwefelsauren Ammoniums bei Temperaturen von 0° bis 100° wurde von Spring herausgegeben (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 4940 und Bull. de l'Acad. de Belgique 1882, 497), bei welchen Olivenöl die Flüssigkeit war. Da aber Verf. gezeigt hat, dass die entsprechenden Resultate, welche in derselben Mittheilung für die Sulfate von Kalium und Rubidium gegeben werden, unzuverlässig sind (»Die thermische Deformation der krystallisirten Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium«, diese Zeitschrift 31, 426), so ist es ganz möglich, dass die Werthe für Ammoniumsulfat, sicher die bei höheren Temperaturen, von derselben Fehlerquelle berührt werden. Der gegebene Werth für 20° ist 4,773.

Der Mittelwerth der vier zuverlässigsten früheren Bestimmungen, derjenigen von Playfair und Joule (4,764), Clarke (4,765), Schröder (4,773) und Pettersson (4,770), ist 4,767. Dieser Werth ist sehr nahe demjenigen (4,7687), welcher jetzt vom Verfasser gefunden wurde und zwar ist der letztere identisch mit dem Mittelwerthe der Resultate der drei späteren Forscher Clarke, Schröder und Pettersson.

#### Das Molekularvolumen.

Das Molekularvolumen, welches aus des Verfassers Werth des spec. Gewichtes berechnet wird, ist:

$$V = \frac{M}{d} = \frac{132}{4,7687} = 74,63.$$

Dieses ist sehr ähnlich dem Pettersson'schen Werthe 74,56 (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 9, 4559).

#### Topische Axenverhältnisse.

Diese Verhältnisse repräsentiren die relativen Entfernungen  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$  der Centren angrenzender Structureinheiten der Krystalle längs den drei rechtwinkligen Richtungen der krystallographischen Axen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Es ist für die ganze Reihe rhombischer normaler Alkalisulfate und Selenate bewiesen worden, in des Verfassers Mittheilung »Ueber das Wesen der Einheit der Krystallstruktur« (diese Zeitschr. 1896, 27, 266), dass die Structureinheit ein einziges chemisches Molekül ist. Es ist wichtig zu erwähnen, dass diese Schlussfolgerung nicht nur mit der in jener Mittheilung erwähnten Arbeit von Fock, sondern auch mit der späteren (im Jahre 1898) Arbeit von Traube über die Ausdehnung des Avogadro'schen Satzes auf



Flüssigkeiten und feste Stoffe (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1898, 31, 130), übereinstimmt. Traube giebt in der citirten Mittheilung eine Kritik über mehrere Resultate von Fock, aber was das schwefelsaure Kalium betrifft theilt er selbst mit, dass die Structureinheit dieses Salzes in der That ein einziges chemisches Molekül ist; dieselbe Schlussfolgerung, welche schon im Jahre 1896 Verfasser aus anderen Beobachtungen angedeutet hat.

Die Verhältnisse sind aus den Formeln berechnet worden, welche schon früher in dieser Zeitschr. 29, 85 gegeben worden sind. Sie sind wie folgt:

$$\chi : \psi : \omega = 3,4873 : 5,6563 : 4,1398.$$

Wenn man den  $\psi$ -Werth für Kaliumsulfat als Einheit nimmt, wie bei den metallischen Sulfaten gethan worden ist, so vereinfachen sich die Werthe für Ammoniumsulfat zu

$$\chi : \psi : \omega = 0,5949 : 1,0558 : 0,7727.$$

#### Optische Untersuchung.

Die optische Axenebene ist das Brachypinakoid  $b\{010\}$ .

Die erste Mittellinie ist die morphologische Axe  $a$ .

Die Doppelbrechung ist positiv und gering.

Die Richtung der verticalen morphologischen Axe  $c$  ist folglich die kleinste Axe  $\alpha$  der optischen Indicatrix, und die grösste Axe  $a$  des optischen Velocitätsellipsoids, während die morphologische Axe  $a$  der grössten Axe  $\gamma$  der Indicatrix und der kleinsten  $c$  des Velocitätsellipsoids entspricht; die Axe  $b$  ist die mittlere Axe  $\beta$  und  $b$  von beiden Ellipsoiden.

Bestimmung der Brechungsexponenten. Sechs vortreffliche Prismen wurden geschliffen, jedes in der theoretischen Richtung, um zwei Exponenten direct zu liefern, mit Hülfe des in dieser Zeitschr. 31, 458 beschriebenen Schneid- und Schleifapparates. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Der Mittelexponent (Mittelwerth aller drei Exponenten) für *Na*-Licht ist 1,5256.

Der mittlere Exponent  $\beta$ , für das Vacuum corrigirt (die Correctur = +0,0004), für irgend eine Wellenlänge  $\lambda$ , wird durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$\beta = 1,5094 + \frac{514\,719}{\lambda^2} - \frac{894\,520\,000\,000}{\lambda^4} + \dots$$

Die Werthe von  $\alpha$  werden ebenfalls sehr nahe von der Formel reproducirt, wenn man dieselbe Constante 1,5094 um 0,0022 vermindert, und die  $\gamma$ -Werthe, wenn man dieselbe Constante um 0,0100 vergrössert.

## Brechungsexponenten des schwefelsauren Ammoniums.

Index:	Natur des Lichtes:	Prismen 1 und 2.	Prismen 3 und 4.	Prismen 5 und 6.	Mittel-index:
$\alpha$ Schwingungs- richtung parallel der Axe <i>c</i>	<i>Li</i>	1,5178—5		1,5179—8	1,5177
	<i>C</i>	1,5181—0		1,5183—2	1,5182
	<i>Na</i>	1,5210—04		1,5213—08	1,5209
	<i>Tl</i>	1,5238—4		1,5239—5	1,5237
	<i>F</i>	1,5270—67		1,5272—69	1,5270
	<i>G</i>	1,5316—6		1,5321—18	1,5318
$\beta$ Schwingungs- richtung parallel der Axe <i>b</i>	<i>Li</i>	1,5200—198	1,5198—200		1,5199
	<i>C</i>	1,5206—2	1,5202—4		1,5204
	<i>Na</i>	1,5234—0	1,5227—30		1,5230
	<i>Tl</i>	1,5260—57	1,5256—9		1,5258
	<i>F</i>	1,5294—89	1,5289—90		1,5291
	<i>G</i>	1,5341—37	1,5338—43		1,5340
$\gamma$ Schwingungs- richtung parallel der Axe <i>a</i>	<i>Li</i>		1,5295—8	1,5299—7	1,5297
	<i>C</i>		1,5300—2	1,5302—2	1,5302
	<i>Na</i>		1,5326—32	1,5332—29	1,5330
	<i>Tl</i>		1,5355—61	1,5361—59	1,5359
	<i>F</i>		1,5393—5	1,5394—2	1,5394
	<i>G</i>		1,5443—6	1,5446—4	1,5445

Die Brechungsexponenten des schwefelsauren Ammoniums für *Li*- und *Na*-Licht sind im Jahre 1867 von Erofejeff (Sitz.-Ber. d. k. Akad. der Wiss., Abth. 2, 55, 543) bestimmt worden, mittelst dreier Prismen parallel den drei morphologischen Axen. Die erhaltenen Werthe waren die folgenden:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>Li</i>	1,5177	1,5200	1,5289
<i>Na</i>	1,5208	1,5232	1,5332

Fünf dieser Werthe sind innerhalb 0,0002 mit den Werthen des Verfs. übereinstimmend. Die Werthe für rothes, grünes und blaues Glas sind ebenfalls l. c. angegeben, diese aber haben keine Präcision.

Verminderung der Refraction durch Temperaturerhöhung. Die Brechungsexponenten wurden bei 80° mit drei der Prismen bestimmt, welche  $\alpha$  und  $\beta$ , resp.  $\beta$  und  $\gamma$ , und  $\alpha$  und  $\gamma$  lieferten. Die folgenden sind die Resultate.

## Brechungsexponenten des schwefelsauren Ammoniums bei 80°.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>Li</i>	1,5146	1,5174	1,5258
<i>C</i>	1,5151	1,5179	1,5263
<i>Na</i>	1,5178	1,5205	1,5291

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>Tl</i>	1,5206	1,5233	1,5320
<i>F</i>	1,5239	1,5266	1,5355
<i>G</i>	1,5287	1,5315	1,5406

Wenn man die Krystalle auf 80° erhitzt, vermindert sich  $\alpha$  um 0,0031,  $\beta$  um 0,0025 und  $\gamma$  um 0,0039. Für *Na*-Licht und bei gewöhnlicher Temperatur ist der Betrag der Doppelbrechung ( $\gamma - \alpha$ ) 0,0121; bei 80° aber wird er um 0,0113 vermindert. Das heisst, die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Werthe nähern sich um 0,0008. Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Werthe nähern sich aber mehr, nämlich um 0,0014, von 0,0100 bei gewöhnlicher Temperatur zu 0,0086 bei 80°. Entgegengesetzt entfernen sich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werthe um 0,0006, da die Differenz sich von 0,0021 bei gewöhnlicher Temperatur zu 0,0027 bei 80° vergrössert.

Also, während alle drei Brechungsexponenten sich mit Temperaturerhöhung vermindern, sind die Beträge der Veränderung für die drei Exponenten beträchtlich verschieden, und in solcher Weise, dass der  $\beta$ -Exponent sich näher an den  $\gamma$ -Exponent bewegt, und dass die gesammte Doppelbrechung  $\gamma - \alpha$  sich vermindert. Die von den drei Prismen gelieferten Doppelsignalbilder zeigten diese relativen Bewegungen jedes Paares der Exponenten sehr klar. Dass die relative Bewegung von  $\beta$  nach  $\gamma$  hin von einer Vergrösserung des optischen Axenwinkels begleitet ist, wird später gezeigt werden.

Axen der optischen Indicatrix. Diese sind wie folgt:

	$\gamma$	$\beta$	$\alpha$
bei gewöhnlicher Temperatur:	$a : b : c = 1,0066 : 1 : 0,9986$		
- 80°	$a : b : c = 1,0057 : 1 : 0,9982.$		

Axen des optischen Velocitätsellipsoids:

	$c$	$b$	$a$
bei gewöhnlicher Temperatur:	$a : b : c = 0,9935 : 1 : 1,0014$		
- 80°	$a : b : c = 0,9944 : 1 : 1,0018.$		

Die Wirkung von Temperaturerhöhung, die mittlere Lichtgeschwindigkeit längs der Axe  $b$  näher an diejenige längs  $a$  und verhältnissmässig weiter von derjenigen längs  $c$  zu bringen, geht klar aus diesen Verhältnissen hervor.

Molekulare optische Constanten. Die Werthe dieser Constanten sind wie folgt.

Morphologische Axe:	$a$	$b$	$c$
Specifiche Refraction $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = n$	$\left\{ \begin{array}{l} C. 0,1748 \\ G. 0,1787 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1721 \\ 0,1759 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1745 \\ 0,1753 \end{array} \right.$
Molekulare Refraction $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = m$	$\left\{ \begin{array}{l} C. 23,07 \\ G. 23,59 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 22,72 \\ 23,24 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 22,64 \\ 23,13 \end{array} \right.$

Morphologische Axe:		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Specifische Dispersion	$n_G - n_C$	0,0039	0,0038	0,0038
Molekulare Dispersion	$m_G - m_C$	0,52	0,49	0,49
Molekulare Refraction	$\frac{n-1}{d} M$	<i>C.</i> 39,60	38,87	38,70

Die Mittelmolekularrefraction  $\frac{n-1}{d} M$  für den Strahl *C* (Mittelwerth aller drei Werthe der molekularen Refraction längs der drei krystallographischen Axen) ist 39,06.

Messungen des optischen Axenwinkels. Drei Paare vortrefflicher Schnittplatten wurden parallel der ersten und zweiten Mittellinie hergestellt.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate der Messungen. Die Immersionsflüssigkeit für  $2H_a$  und  $2H_o$  war  $\alpha$ -Monobromnaphthalin.

Bestimmung des scheinbaren Winkels von Ammoniumsulfat  
in Luft.

Natur des Lichtes:	Platte 1:	Platte 2:	Platte 3:	Mittel 2E:
<i>Li</i>	84° 44'	83° 52'	83° 27'	84° 1'
<i>C</i>	84 44	83 53	83 28	84 2
<i>Na</i>	84 46	83 56	83 35	84 6
<i>Tl</i>	84 48	83 59	83 43	84 10
<i>F</i>	84 50	84 4	83 52	84 15

Bestimmung des wahren optischen Axenwinkels von  
Ammoniumsulfat.

Natur des Lichtes:	Nr. der Platte senkr. zur ersten Mittellinie:	Beobachtet $2H_a$	Nr. der Platte senkr. zur zweiten Mittellinie:	Beobachtet $2H_o$	Berechnet $2V_a$	Mittel $2V_a$
<i>Li</i>	1	48° 12'	1a	111° 18'	52° 38'	52° 18'
	2	47 42	2a	111 21	52 11	
	3	47 33	3a	111 42	52 5	
<i>C</i>	1	48 8	1a	111 11	52 36	52 17
	2	47 39	2a	111 14	52 10	
	3	47 31	3a	111 7	52 4	
<i>Na</i>	1	47 52	1a	110 35	52 32	52 12
	2	47 22	2a	110 37	52 5	
	3	47 15	3a	110 36	51 58	
<i>Tl</i>	1	47 35	1a	109 53	52 28	52 7
	2	47 5	2a	109 53	52 1	
	3	46 56	3a	109 52	51 53	
<i>F</i>	1	47 12	1a	109 7	52 20	52 0
	2	46 41	2a	109 6	51 53	
	3	46 32	3a	108 59	51 46	

Des Cloizeaux (Nouvelles Recherches S. 97) giebt  $87^{\circ}44'$  für  $2E$  bei rothem Lichte und  $88^{\circ}47'$  für blaues Licht (keine specifische Wellenlänge).

Erofejeff (loc. cit. 55, Abth. 2, 543) giebt für  $2E$  durch rothes Glas  $86^{\circ}30'$  und bei  $Na$ -Licht  $85^{\circ}29'$ . Diese Dispersionsordnung für  $2E$  ist die entgegengesetzte derjenigen, welche von Des Cloizeaux gegeben ist und erweist sich jetzt als unrichtig. Für  $2V_a$ , aus Beobachtungen in Oel von  $2H_a$  und  $2H_o$ , erhielt Erofejeff  $53^{\circ}32'$  für rothes Glas (keine specifische Wellenlänge) und  $52^{\circ}58'$  für  $Na$ -Licht.

Die drei angewandten Schnittplatten senkrecht zur ersten Mittellinie waren wenigstens 2 mm dick. Diese Dicke war unentbehrlich, um sehr kleine Ringe und scharfe Hyperbeln zu erhalten, der geringen Doppelbrechung wegen; anders könnte man die sehr geringe Dispersion ( $13'$  zwischen  $C$  und  $F$ ) bei  $2E$  nicht feststellen.

Die berechneten Werthe von  $2V_a$  deuten auch geringe Dispersion an ( $17'$  zwischen  $C$  und  $F$ ). Um deren Ordnung zu bestätigen, wurde eine Flüssigkeit gesucht, welche denselben Brechungsexponent wie die Krystalle besitzt. Solche ist Monochlorbenzol, dessen Exponent für  $Na$ -Licht 1,5248 ist, beinahe identisch mit dem Mittelindex 1,5256 der Krystalle. Als man die zur ersten Mittellinie senkrechten Schnittplatten in Monochlorbenzol beobachtete, sah man klar, dass die Hyperbeln roth an ihren inneren Seiten und blau an ihren äusseren Seiten gefärbt waren, welches die Thatsache andeutete, dass der wahre Axenwinkel  $2V_a$  in der That grösser für roth als für blau ist. Messungen bei  $C$ - und  $F$ -Licht lieferten Winkel, welche praktisch identisch mit den berechneten, in der Tabelle gegebenen Werthen für  $2V_a$  waren.

Wirkung von Temperaturerhöhung auf den optischen Axenwinkel. Als man die Platte 3 auf  $80^{\circ}$  (corrigirt für die thermische Leitung des Krystallhalters) in Luft erhitze, vergrösserte sich  $2E$  ziemlich schnell, wie von Des Cloizeaux (loc. cit.) erwähnt worden ist, der eine Platte auf  $70^{\circ}$  erhitze, aber keine Messungen giebt. Bei  $80^{\circ}$  war der Winkel  $42^{\circ}53'$  grösser als bei gewöhnlicher Temperatur geworden. Dieses stimmt mit den schon beschriebenen Andeutungen der Refraktionsveränderungen bei steigender Temperatur überein. Nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur fand man mehrere Stunden später, dass der Winkel beständig um  $54'$  durch die Erhitzungsoperation vergrössert worden war.

Refraction im Lösungszustande. Es war wünschenswerth, mit Rücksicht auf die Resultate, welche in den Fällen der Sulfate und Selenate der Alkalimetalle erhalten worden sind, das Refraktionsäquivalent des gelösten schwefelsauren Ammoniums zu bestimmen. Drei unabhängige Bestimmungen wurden folglich ausgeführt, zwei mit Lösungen, welche beinahe

gesättigt waren, und eine andere mit einer mehr verdünnten Lösung. Eine ganz gesättigte Lösung bei  $8,2^{\circ}$  enthält  $42,5\%$   $(NH_4)_2SO_4$ . Die Concentrationsstufe wird klar aus den Zahlen in der dritten Columnne der folgenden Tabelle hervorgehen.

In der ersten und zweiten Columnne sind die Gewichte des Salzes resp. des Wassers gegeben. Dieselbe Vorsicht wurde angewandt, um das Salz vollkommen wasserfrei darzustellen, wie im Falle der Dichtigkeitsbestimmungen des krystallisirten Salzes, und das angewandte Wasser war natürlich vorher gekocht und ausser Berührung mit der Luft abgekühlt worden. In der vierten Columnne sind die specifischen Gewichte der Lösungen bei  $20^{\circ}$  gegeben, mit Wasser bei  $4^{\circ}$  verglichen. Die Bestimmungen wurden mit denselben 10 ccm-Pyknometern gemacht, wie sie für die Bestimmungen der Dichte der Krystalle angewandt wurden. Die Brechungsexponenten der Lösungen sind in der fünften Columnne aufgestellt, und die Molekularrefraction für jede der drei Lösungen in der sechsten Columnne, für den Strahl *C* nach der Gladstone'schen Formel berechnet.

Bestimmung der Molekularrefraction für den Lösungszustand.

Gewicht des Salzes:	Gewicht des Wassers:	Procente des Salzes in der Lösung:	Dichte der Lösung bei $20^{\circ}/4^{\circ}$ :	Brechungs- exponenten der Lösung:	Molekulare Refraction des gelöst. Salzes:
12,5675	18,3552	40,64	1,2339	$\left\{ \begin{array}{l} Li \ 1,3939 \\ C \ 1,3943 \\ Na \ 1,3968 \\ Tl \ 1,3989 \\ F \ 1,4016 \\ G \ 1,4056 \end{array} \right\}$	39,76
15,2841	22,5919	40,35	1,2334	$\left\{ \begin{array}{l} Li \ 1,3930 \\ C \ 1,3934 \\ Na \ 1,3959 \\ Tl \ 1,3979 \\ F \ 1,4007 \\ G \ 1,4042 \end{array} \right\}$	39,53
7,8421	14,5625	35,00	1,2030	$\left\{ \begin{array}{l} Li \ 1,3860 \\ C \ 1,3864 \\ Na \ 1,3885 \\ Tl \ 1,3906 \\ F \ 1,3934 \\ G \ 1,3968 \end{array} \right\}$	39,74
Mittleres Refractionsäquivalent für den Lösungszustand					39,67
Mittleres Refractionsäquivalent für die Krystalle					39,06
Differenz					+ 0,61

Man wird aus der am Fusse der Tabelle gegebenen Vergleichung der Mittelrefraktionsäquivalente für den Lösungszustand und für den Krystallzustand bemerken, dass der Werth für den Lösungszustand um 0,64 grösser als der Mittelwerth für die Krystalle ist.

**Vergleichung der Resultate für schwefelsaures Ammonium mit denjenigen für die Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium.**

(Vergl. diese Zeitschr. 24, 1.)

Löslichkeit.	Die folgende Tabelle stellt die Resultate zusammen.
100 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur lösen	40 g $K_2SO_4$ auf,
- - - - -	44 g $Rb_2SO_4$ auf,
- - - - -	74 g $(NH_4)_2SO_4$ auf,
- - - - -	163 g $Cs_2SO_4$ auf.

Aus dieser Tabelle geht es klar hervor, dass die Stellung des schwefelsauren Ammoniums, was die Löslichkeit betrifft, zwischen dem Rubidium- und dem Cäsiumsulfat liegt und viel näher an dem ersten.

Krystallographische Winkel. Die folgende Winkelvergleichstabelle lehrt, dass die Ersetzung des Kaliums durch die Ammoniumgruppe  $NH_4$  im Allgemeinen (26 Fälle aus 29 verglichenen Winkeln) von beträchtlichen Winkelveränderungen begleitet wird. Die durch die Ersetzung des Kaliums durch Ammonium hervorgebrachten Winkeldifferenzen zeigen keine Richtungsverhältnisse zu den Veränderungen, welche die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium und Cäsium begleiten. Denn aus den 29 verglichenen Winkeln zeigen 18 eine Veränderung in dem entgegengesetzten Sinne derjenigen, welche eintritt, wenn Kalium durch irgend eines der zwei Metalle von höherem Atomgewichte ersetzt wird, während acht eine Veränderung in demselben Sinne zeigen; die anderen drei zeigen gar keine Veränderung. Der Betrag der Veränderungen aber, ihre Zeichen ausser Betrachtung gelassen, ist im Durchschnitt grösser als derjenige, welcher die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium begleitet, und nur etwas geringer als derjenige, welcher hervorgebracht wird, wenn Cäsium mit Kalium vertauscht wird. Dieses wird klar aus der folgenden Tabelle der Mittelveränderung hervorgehen,

**Vergleichungstabelle der morphologischen Winkel.**

Winkel:	$K_2SO_4$	$Rb_2SO_4$	$Cs_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$
$\left\{ \begin{array}{l} ap = (100) : (110) \\ pp' = (110) : (130) \\ p'b = (130) : (010) \end{array} \right.$	$29^{\circ}48'$	$29^{\circ}47'$	$29^{\circ}44'$	$29^{\circ}24'$
$\left\{ \begin{array}{l} cq''' = (001) : (012) \\ q'''q = (012) : (011) \\ cq = (001) : (011) \\ qq' = (011) : (021) \\ q'b = (021) : (010) \end{array} \right.$	$20\ 21$	$20\ 31$	$20\ 38$	$20\ 6$
	$16\ 13$	$16\ 18$	$16\ 21$	$16\ 6$
	$36\ 34$	$36\ 49$	$36\ 59$	$36\ 12$
	$49\ 27$	$49\ 26$	$49\ 26$	$49\ 28$
	$33\ 59$	$33\ 45$	$33\ 35$	$34\ 20$

Winkel:	$K_2SO_4$	$Rb_2SO_4$	$Cs_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$
$ao = (100):(111)$	43° 52'	43° 44'	43° 34'	43° 39'
$ao' = (100):(112)$	58 44	58 34	58 19	58 37
$bo = (040):(111)$	65 37	65 33	65 32	65 56
$bo' = (040):(112)$	72 42	72 37	72 33	72 56
$co' = (004):(112)$	36 44	37 0	37 13	36 42
$o'o = (112):(111)$	19 27	19 26	19 25	19 27
$co = (004):(111)$	56 44	56 26	56 38	56 9
$op = (111):(110)$	33 49	33 34	33 22	33 54
$po = (110):(1\bar{1}1)$	65 8	65 2	64 54	64 34
$oq' = (1\bar{1}1):(0\bar{2}1)$	49 42	49 22	49 30	49 24
$q'p = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{1}0)$	65 40	65 36	65 36	66 5
$po' = (110):(1\bar{1}2)$	72 23	72 15	72 7	71 58
$o'q = (1\bar{1}2):(0\bar{1}1)$	34 50	35 4	35 15	34 53
$qp = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)$	72 47	72 44	72 38	73 9
$p'o = (130):(111)$	43 59	43 49	43 40	44 0
$oo' = (111):(1\bar{1}2)$	45 47	45 55	46 4	45 46
$o'q' = (1\bar{1}2):(0\bar{2}1)$	46 4	46 42	46 20	46 4
$q'p' = (0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{3}0)$	44 43	44 4	43 59	44 43
$p'o' = (130):(112)$	58 48	58 35	58 25	58 50
$o'q = (112):(0\bar{1}1)$	62 42	62 36	62 53	64 43
$qp' = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{3}0)$	59 0	58 49	58 42	59 27

(arithmetischer Mittelwerth aller 29 Differenzen, ihre Zeichen nicht beachtet) welche jede Ersetzung begleitet. Man wird auch bemerken, dass die maximalen Beträge der Winkelveränderung dieselbe Regel befolgen.

#### Mittlere und maximale Winkelveränderung.

	Mittelver- änderung:	Maximalver- änderung:
Für die Ersetzung von Kalium durch Rubidium	0° 9'	0° 24'
- - - - - Ammonium	0 44	0 37
- - - - - Cäsium	0 46	0 44

Also, was die Beträge der Winkelveränderung betrifft, steht Ammoniumsulfat in der Reihe zwischen Rubidium- und Cäsiumsulfat und näher dem letzten als dem ersten.

Morphologische Axenverhältnisse. Diese sind in der folgenden Tabelle verglichen.

#### Vergleichung der morphologischen Axenverhältnisse.

Für schwefelsaures Kalium	$a : b : c = 0,5727 : 4 : 0,7448$
- - - - - Rubidium	$a : b : c = 0,5723 : 4 : 0,7485$



Für schwefelsaures Cäsium	$a : b : c = 0,5712 : 1 : 0,7534$
- - - - - Ammonium	$a : b : c = 0,5635 : 1 : 0,7349$

Es ist klar, dass die Verhältnisse für Ammoniumsulfat, während sie hinreichend nahe denjenigen der anderen Salze der Reihe sind, um wahren Isomorphismus anzudeuten, mehr verschieden von denjenigen des Kaliumsulfat sind, als diejenigen von Rubidium- und Cäsiumsulfat. Denn die Ersetzung des Kaliums durch die Ammoniumgruppe bewirkt eine Veränderung im Verhältnisse  $a : b$  in demselben Sinne, aber grösser im Betrage, als wenn Rubidium oder Cäsium für Kalium vertauscht werden, eine Veränderung aber im Verhältnisse  $c : b$  im entgegengesetzten Sinne und von mittlerem Betrage.

Specifisches Gewicht. Aus der folgenden Tabelle der specifischen Gewichte wird man bemerken, dass Ammoniumsulfat das leichteste Glied der Reihe ist.

Vergleichung der specifischen Gewichte für 20°/4°.

Schwefelsaures Ammonium	1,7687
- Kalium	2,6633
- Rubidium	3,6443
- Cäsium	4,2434

Molekularvolumen. Sein Molekularvolumen aber, wie es in der nächsten Tabelle gezeigt wird, ist ein wenig grösser als dasjenige von Rubidiumsulfat. Die Ersetzung des Kaliums durch Ammonium wird von einer Volumzunahme von 9,3 Einheiten begleitet, während seine Ersetzung durch Rubidium eine Volumzunahme von 8,4 Einheiten hervorbringt. Die Ersetzung von Kalium durch Cäsium bringt eine Volumzunahme von 19,8 Einheiten hervor.

Vergleichung der Molekularvolumina.

Schwefelsaures Kalium	65,33
- Rubidium	73,77
- Ammonium	74,63
- Cäsium	85,17

Pettersson gab 9,19 als die Volumzunahme durch die Vertauschung von Ammonium für Kalium, ein Werth, welcher ziemlich gut mit dem des Verfassers übereinstimmt.

Entfernung der Centren der Structureinheiten. Eine Vergleichung der topischen Axenverhältnisse ist in der folgenden Tabelle gemacht. Sie repräsentiren die relativen Entfernungen in den drei rechtwinkligen Axenrichtungen der Centren angrenzender Structureinheiten, welche bei dieser Reihe, wie bewiesen worden ist, die einfachen chemischen Moleküle sind.

## Vergleichung der topischen Axenverhältnisse.

Für schwefelsaures Kalium	$\chi : \psi : \omega = 0,5727 : 1 : 0,7418$
- - - Rubidium	$\chi : \psi : \omega = 0,5943 : 1,0385 : 0,7773$
- - - Ammonium	$\chi : \psi : \omega = 0,5949 : 1,0558 : 0,7727$
- - - Cäsium	$\chi : \psi : \omega = 0,6214 : 1,0879 : 0,8193$

Man sieht, dass die Ersetzung des Kaliums durch Ammonium von approximativ derselben Ausdehnung der Krystallstructur längs jener drei Axen begleitet wird, wie sie die Einführung von Rubidium anstatt Kalium bewirkt. Längs der Axe *a* ist die Ausdehnung praktisch identisch für die beiden Vertauschungen, in der That nur 0,0006 grösser für die Einführung von Ammonium; längs der Axe *b* bewirkt die Einführung des Ammoniums eine Veränderung um 0,0173 grösser, aber viel geringer, als wenn Cäsium eingeführt wird; längs *c* ist die Ausdehnung um 0,0046 geringer für die Ammoniumvertauschung als für die Rubidumeinführung. Die Mittelausdehnungsdifferenz, welche durch die Rubidium- und Ammoniumeinführung hervorgebracht wird, ist also

$$1,3(0,0006 + 0,0173 - 0,0046) = + 0,0044.$$

Im Ganzen nimmt also das Molekül des schwefelsauren Ammoniums eine Stellung ein, was seine Raumdimensionen betrifft, welche sehr nahe am Rubidiumsulfat liegt, und in der That sehr wenig jenseits jenes Salzes. Die Thatsache, dass dieses nur für die durchschnittliche Ausdehnung gilt und nicht für alle drei besonderen Axenrichtungen, liefert eine andere Andeutung der eigenthümlichen Natur der Ammoniumgruppe, verglichen mit den metallischen Atomen.

Die zwei letzten Schlussfolgerungen über das Volumen des Moleküls und seine räumlichen Dimensionen sind besonders interessant, denn sie deuten an, dass die Ersetzung der zwei metallischen Atome von Kalium durch die zehn Atome der zwei  $NH_4$ -Gruppe nur von einer sehr wenig grösseren Volumzunahme und nachfolgender Ausdehnung der molekularen Grössen längs der drei Axenrichtungen begleitet wird, als wenn die zwei Kaliumatome durch zwei Rubidiumatome ersetzt werden. Ausserdem ist die Veränderung sehr viel geringer als diejenige, welche eintritt, wenn zwei Cäsiumatome anstatt zweier Kaliumatome eingeführt werden.

Dieses überraschende Resultat ruft zwei sehr wichtige Fragen hervor, nämlich die der Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls und der Dichte der Lagerung der molekularen Structureinheiten im Krystallgebäude. Es scheint nöthig anzunehmen, entweder dass die Atome im Moleküle eine grosse Bewegungssphäre innerhalb der molekularen Grössen haben (d. h. der Bewegungsraum ist verhältnissmässig gross gegen die Materie des Atoms), und zwar hinreichend, um die Einführung von acht Atomen mehr zu erlauben, ohne jene Grössen mehr zu verändern als wenn bloss eine

Vertauschung von Rubidium- für Kaliumatome vorkommt, oder dass die molekularen Structureinheiten so lose gelagert sind, mit anderen Worten der freie Raum so gross ist, mit der Grösse der Materie verglichen, welche sich in dem ganzen, von den topischen Axenverhältnissen definirten Raume eingeschlossen befindet, dass es hinreichend Raum für die Zunahme des materiellen Theils des Moleküls durch die Einführung acht hinzugesetzter Atome giebt, ohne dass die Entfernung der Centren angrenzender Moleküle mehr vergrössert wird, als wenn bloss eine metallische Vertauschung vorkommt. Es ist auch möglich, dass diese beiden Voraussetzungen richtig sind.

Wie dem auch sei, es liegt hier eine höchst interessante Frage für die Betrachtung jener Fachgenossen vor, welche das Studium der Grundgesetze molekularer Aggregation und der Anlagerungsarten der Krystallstructureinheiten aufgenommen haben.

Brechungsexponenten. Aus der Vergleichungstabelle der Brechungsexponenten wird es klar erscheinen, dass, was diese Eigenschaft betrifft, Ammoniumsulfat eine Stellung nahe derjenigen des schwefelsauren Rubidiums und zwischen jenem Salze und Cäsiumsulfat einnimmt.

Vergleichungstabelle der Brechungsexponenten.

Axenrichtung:	Natur des Lichtes:	$K_2SO_4$	$Rb_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	$Cs_2SO_4$
<i>a</i>	<i>Li</i>	1,4924	1,5120	1,5297	1,5633
	<i>C</i>	1,4928	1,5124	1,5302	1,5637
	<i>Na</i>	1,4947	1,5144	1,5330	1,5662
	<i>Tl</i>	1,4967	1,5166	1,5359	1,5690
	<i>F</i>	1,4995	1,5194	1,5394	1,5725
	<i>G</i>	1,5024	1,5235	1,5445	1,5775
<i>b</i>	<i>Li</i>	1,4942	1,5108	1,5199	1,5615
	<i>C</i>	1,4946	1,5112	1,5204	1,5619
	<i>Na</i>	1,4935	1,5131	1,5230	1,5644
	<i>Tl</i>	1,4955	1,5153	1,5258	1,5672
	<i>F</i>	1,4982	1,5181	1,5291	1,5706
	<i>G</i>	1,5012	1,5222	1,5340	1,5756
<i>c</i>	<i>Li</i>	1,4950	1,5109	1,5177	1,5569
	<i>C</i>	1,4954	1,5113	1,5182	1,5573
	<i>Na</i>	1,4973	1,5133	1,5209	1,5598
	<i>Tl</i>	1,4994	1,5155	1,5237	1,5624
	<i>F</i>	1,5023	1,5183	1,5270	1,5660
	<i>G</i>	1,5052	1,5224	1,5318	1,5705

Dieses wird noch klarer aus der folgenden Vergleichung der Werthe des Mittelbrechungsexponenten (der Mittelwerth aller drei Exponenten für jedes Salz) für *Na*-Licht hervorgehen.

## Mittel-exponenten der vier Sulfate.

Schwefelsaures Kalium	1,4952
- Rubidium	1,5136
- Ammonium	1,5256
- Cäsium	1,5635

Die Resultate einer ähnlichen Vergleichung für die Temperatur 80° sind so genau analog, dass innerhalb des Existenzbereiches der Krystalle (ihr Schmelzpunkt ist 140°) diese Schlussfolgerung unabhängig von der Temperatur gilt.

Optische Ellipsoidverhältnisse. Man muss auch erwarten, dass die Axenverhältnisse der optischen Indicatrix oder ihrer Reciproken, des optischen Velocitätsellipsoides, mit Rücksicht auf den Werth für die *b*-Axe des schwefelsauren Kaliums als Einheit, eine ähnliche Beziehung zeigen sollen. Die letztgenannte Reihe wird in der folgenden Tabelle verglichen. Die erste Reihe würde auch zu derselben Schlussfolgerung anleiten.

## Vergleichung der Axenverhältnisse des optischen Velocitätsellipsoides.

Für $K_2SO_4$	$a : b : c = 0,9992 : 1 : 0,9975$
- $Rb_2SO_4$	$a : b : c = 0,9862 : 0,9871 : 0,9869$
- $(NH_4)_2SO_4$	$a : b : c = 0,9742 : 0,9806 : 0,9820$
- $Cs_2SO_4$	$a : b : c = 0,9536 : 0,9547 : 0,9575$

Die Stellung von Ammoniumsulfat in der Reihe zeigt sich hier klar zwischen Rubidium- und Cäsiumsulfat befindlich und in dichter Annäherung an das schwefelsaure Rubidium.

Molekulare optische Constanten. Aus der Tabelle der specifischen und molekularen optischen Constanten wird man bemerken, dass die specifische Refraction und Dispersion des schwefelsauren Ammoniums beträchtlich verschieden von den entsprechenden Constanten der drei anderen Salze sind,

## Vergleichung der molekularen optischen Constanten.

		Axe:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Specifische Refraction $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = n$	Strahl C	$(NH_4)_2SO_4$	0,1748	0,1724	0,1715
		$K_2SO_4$	0,1092	0,1089	0,1096
		$Rb_2SO_4$	0,0832	0,0830	0,0834
		$Cs_2SO_4$	0,0767	0,0765	0,0759
	Strahl G	$(NH_4)_2SO_4$	0,1787	0,1759	0,1753
		$K_2SO_4$	0,1110	0,1107	0,1115
		$Rb_2SO_4$	0,0847	0,0845	0,0846
		$Cs_2SO_4$	0,0782	0,0780	0,0774

		Axe:	a	b	c
Molekulare Refraction $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = m$	Strahl C	$K_2SO_4$	18,99	18,96	19,08
		$Rb_2SO_4$	22,16	22,12	22,13
		$(NH_4)_2SO_4$	23,07	22,72	22,64
		$Cs_2SO_4$	27,71	27,63	27,45
	Strahl G	$K_2SO_4$	19,34	19,27	19,40
		$Rb_2SO_4$	22,57	22,52	22,53
		$(NH_4)_2SO_4$	23,59	23,24	23,13
		$Cs_2SO_4$	28,26	28,18	27,98

Specifische Dispersion				Molekulare Dispersion			
Axe:	a	b	c	Axe:	a	b	c
$(NH_4)_2SO_4$	0,0039	0,0038	0,0038	$K_2SO_4$	0,32	0,34	0,32
$K_2SO_4$	0,0018	0,0018	0,0019	$Rb_2SO_4$	0,41	0,40	0,40
$Rb_2SO_4$	0,0015	0,0015	0,0015	$(NH_4)_2SO_4$	0,52	0,49	0,49
$Cs_2SO_4$	0,0015	0,0015	0,0015	$Cs_2SO_4$	0,55	0,55	0,53

Molekulare Refraction  $\frac{n - 1}{d} \cdot M$ .

Axe:	a	b	c
$K_2SO_4$	32,22	32,14	32,39
$Rb_2SO_4$	37,83	37,74	37,75
$(NH_4)_2SO_4$	39,60	38,87	38,70
$Cs_2SO_4$	48,05	47,89	47,50

und dass die durch die Ersetzung des Kaliums durch Ammonium hervor-  
gebrachte Veränderung in der entgegengesetzten Richtung liegt von der-  
jenigen, welche die Einführung des Rubidiums oder des Cäsiums begleitet.

Was die Molekularrefraction betrifft, sind diese sämmtlichen Constanten  
für Ammoniumsulfat sehr nahe an denjenigen für Rubidiumsulfat, und zwar  
ein wenig höher. Diese Stellung des Ammoniumsalzes wird sehr klar von  
einer Vergleichung der Mittelwerthe (der Werth des Mittels aller drei den  
Axenrichtungen entsprechenden Werthe für jedes respective Salz) der Mole-  
kularrefraction  $\frac{n - 1}{d} \cdot M$  für den Strahl C gezeigt.

Mittelwerthe der Molekularrefraction.

Für schwefelsaures Kalium	32,25
- - - - - Rubidium	37,77
- - - - - Ammonium	39,06
- - - - - Cäsium	47,84

Ein ähnliches Resultat wird im Falle der Molekulardispersion gefunden,  
die mittlere Stellung aber ist näher derjenigen des Cäsiumsulfats.

Refraktionsäquivalent für den Lösungszustand. Es ist bewiesen worden, dass der Werth dieser Constante etwas höher, 39,67, als das oben gegebene Mittelrefraktionsäquivalent für die Krystalle ist. Die Differenz ist + 0,64. Es ist vom Verfasser früher gezeigt worden (diese Zeitschr. 29, 118), dass auch die drei metallischen Sulfate, wie auch die Selenate, kleine Differenzen zwischen ihren Refraktionsäquivalenten für den Lösungszustand und für den krystallisirten Zustand zeigen, und dass diese Differenzen ein regelmässiges Fortschreiten zeigen, von einer Einheit überschreitenden positiven Differenz im Falle des Kaliumsalzes zu einer kleinen negativen Differenz beim Cäsiumsalze, mit mittlerer Differenz für das Rubidiumsalz.

Diese letztere beträgt + 0,62, beinahe identisch mit der jetzt für Ammoniumsulfat gefundenen Differenz, + 0,64; der äusserst geringe Unterschied + 0,04 ist auf der Seite näher dem Werthe des Cäsiumsalzes. Diese Thatsache wird besser mit Hülfe der folgenden Tabelle verstanden werden, worin die Refraktionsäquivalente der vier krystallisirten Sulfate mit denjenigen für den Lösungszustand verglichen werden.

Refraktionsäquivalente für krystallisirten und  
gelösten Zustand.

	Mittel Mol.-Refr. der Krystalle:	Mol.-Refr. für Lösungszustand:	Differenz:
$K_2SO_4$	32,25	33,39	+ 1,14
$Rb_2SO_4$	37,77	38,39	+ 0,62
$(NH_4)_2SO_4$	39,06	39,67	+ 0,64
$Cs_2SO_4$	47,84	47,57	- 0,24

Also ist die Hauptschlussfolgerung, was die specifischen und molekularen Refractions- und Dispersionsconstanten betrifft, die folgende: während die mehr complicirte Natur der  $NH_4$ -Gruppe, mit der einfacheren Natur des metallischen Atoms verglichen, durch die sehr verschiedenen specifischen Constanten angedeutet ist, spielt doch die Ammoniumgruppe mit Rücksicht auf die molekularen Constanten, für den krystallisirten und auch für den gelösten Zustand, eine dem Rubidiumatome sehr ähnliche Rolle.

Orientirung und Entfernungswinkel der optischen Axen. In dieser Reihe ist das optische Schema verschieden für jedes Salz. Dieses verwickelte Verhältniss wird aber ganz einfach, wenn man die Axenverhältnisse der optischen Ellipsoide betrachtet, bei welchen der Werth längs der  $b$ -Axe jedes Salzes als Einheit genommen wird. Denn diese Verhältnisse bestimmen die Lage der Kreisschnitte des optischen Ellipsoids, zu welchen die optischen Axen senkrecht sind. Die Verhältnisse sind folgende:

## Axen der optischen Velocitätsellipsoide.

$$K_2SO_4 \quad a : b : c = 0,9992 : 4 : 0,9975$$

$$Rb_2SO_4 \quad a : b : c = 0,9994 : 4 : 0,9999$$

$$Cs_2SO_4 \quad a : b : c = 0,9989 : 4 : 1,0029$$

$$(NH_4)_2SO_4 \quad a : b : c = 0,9935 : 4 : 1,0014.$$

Es ist in der Alkalisulfatmittheilung (loc. cit.) bewiesen worden, dass die verschiedene Orientirung der optischen Axen bei den drei Salzen das directe Resultat des regelmässigen Fortschreitens dieser Verhältnisse ist. Wegen der Schwäche der Doppelbrechung beim Anfangssalze, dem Kaliumsulfat, und der viel schnelleren Veränderung des Verhältnisses  $c : b$ , wenn ein Metall durch ein anderes von höherem Atomgewichte ersetzt wird, und auch weil die Veränderungsrichtung diejenige ist, welche die Doppelbrechung noch weiter vermindert, geschieht es, dass die Ersetzung von Kalium durch Rubidium das Verhältniss  $c : b$  beinahe genau auf die Einheit bringt, und dass die Fortsetzung der Operation, wenn Cäsium eingeführt wird, den Werth des Verhältnisses über die Einheit erhebt, und also das optische Schema ganz umkehrt. Zufällige, diese Umkehrung begleitende Phänomene sind die Umkehrung des Zeichens der Doppelbrechung, von positiv bei Kaliumsulfat zu negativ bei Cäsiumsulfat, und der ausserordentliche optische Charakter des schwefelsauren Rubidiums, welcher Dispersion in gekreuzten Axenebenen zeigt, wenn man die Temperatur erhöht, und bei circa der Temperatur  $50^\circ$  ( $39^\circ$  für *Li*-Licht,  $63^\circ$  für *G*-Licht) einaxige optische Symmetrie zu besitzen scheint.

Die sehr verschiedene Natur der Ammoniumersetzung geht klar aus der beträchtlichen Veränderung des Verhältnisses  $a : b$ , welches bei den metallischen Ersetzungen beinahe unverändert blieb, hervor. Aber man wird einige interessante Thatsachen aus einer Betrachtung der diesen Verhältnissen entsprechenden optischen Schemata bemerken. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die optischen Charaktere der vier Salze, und in der letzten Columnne ist das optische Schema für jedes Salz aufgestellt.

## Vergleichung der allgemeinen optischen Charaktere.

Salz:	Temperatur- grenzen:	Optische Axenebene:	Richtung der ersten Mittell.:	Zeichen der Doppelbrech.:	Optisches Schema:
$K_2SO_4$	Durchaus	$a(100)$	Axe $c$	+	$b \ a \ c$
$Rb_2SO_4$	Gewöhnl. Temp. bis $50^\circ$	$c(001)$	Axe $a$	+	$c \ a \ b$
	Zwischen $50^\circ$ und $180^\circ$	$b(010)$	Axe $a$	+	$c \ b \ a$
	Ueber $180^\circ$	$b(010)$	Axe $c$	—	$c \ b \ a$
$(NH_4)_2SO_4$	Durchaus	$b(010)$	Axe $a$	+	$c \ b \ a$
$Cs_2SO_4$	—	$b(010)$	Axe $c$	—	$c \ b \ a$

Die interessanteste, aus dieser Tabelle klar hervorgehende Thatsache ist, dass die Stellung des Ammoniumsulfates, was das optische Schema betrifft, unzweifelhaft nahe und zwar ein wenig über derjenigen von Rubidiumsulfat liegt. Der mittlere Charakter des schwefelsauren Rubidiums, zwischen den sehr verschiedenen Salzen von Kalium und Cäsium, geht auch klar aus dieser Tabelle hervor, und wenn man die Krystalle dieses Salzes über  $180^{\circ}$  erhitzt, wird das Salz in der That optisch ähnlich dem schwefelsauren Cäsium. Erhitzt man aber die Krystalle des schwefelsauren Rubidiums wenig intensiv, nämlich auf die Temperatur von circa  $50^{\circ}$ , so werden sie genau optisch ähnlich denjenigen des schwefelsauren Ammoniums. Ferner sieht man noch, dass dieser Charakter des optischen Ellipsoids durch das relativ grosse Temperaturintervall von  $50^{\circ}$  zu  $180^{\circ}$  beständig erhalten wird, jenseits welcher höheren Grenze derselbe Charakter wie derjenige des Cäsiumsalzes erreicht wird. Es ist also klar, dass in dieser Hinsicht Ammoniumsulfat zwischen Rubidium- und Cäsiumsulfat steht, und viel näher am ersten.

### **Zusammenfassung der Schlussfolgerungen.**

Es ist jetzt gezeigt worden, dass in Bezug auf neun von den zwölf untersuchten Eigenschaften das Ammoniumsulfat in der Reihe der normalen Alkalisulfate zwischen Rubidium- und Cäsiumsulfat und sehr dicht am schwefelsauren Rubidium steht. Die neun Eigenschaften sind: Löslichkeit in Wasser, Molekularvolumen, Entfernungen angrenzender Moleküle längs der drei Axenrichtungen, Brechungsexponenten, Axenverhältnisse des optischen Ellipsoids, Molekularrefraction längs der Axenrichtungen und ihr Mittelwerth, Refractionsäquivalent für den Lösungszustand, und das optische Schema der Krystalle, welches die optischen Axenwinkelphänomene beherrscht. Also, mit Hinsicht auf diese gesammten Eigenschaften, wird die Ersetzung der zwei Atome des Kaliums durch die zehn Atome der zwei  $NH_4$ -Gruppen von einer Wirkung begleitet, welche nur sehr wenig grösser ist, als wenn bloss zwei Atome des Rubidiums anstatt derjenigen des Kaliums eingeführt werden.

Die Resultate der Untersuchung der drei anderen Eigenschaften, die morphologischen Winkel, die entsprechenden Axenverhältnisse und die spezifische Refraction, — sowohl als auch die Entwicklung von nur einer anstatt zwei Spaltungsrichtungen, und gewisse Einzelheiten der Beziehungen der topischen Axenverhältnisse und der optischen Axenwinkelphänomene, — deuten alle den spezifisch verschiedenen Charakter der Ammoniumgruppe an, mit den einfachen Alkalimetallatomen verglichen. Jedoch selbst im Falle der krystallographischen Winkel macht sich diese spezifische Differenz offenbar, nur was die Richtung (das Zeichen) der Winkelveränderung betrifft, welche durch die Ersetzung des Kaliums durch Ammonium hervor-



gebracht wird, mit derjenigen verglichen, welche der Vertauschung eines anderen Alkalimetalls entspricht, und zwar steht in Hinsicht auf die Beträge der Veränderung das Ammoniumsalz zwischen dem Rubidium- und Cäsiumsalze, aber näher an letzterem. Es ist in der That überraschend, dass die Einführung von acht hinzugesetzten Atomen von geringerer Veränderung der äusseren Krystallwinkel begleitet wird, als wenn bloss eine Vertauschung von Cäsiumatomen für Kaliumatome geschieht. Die Veränderungen der Axenverhältnisse sind nur die natürliche Folge derjenigen der Krystallwinkel, und in der That darf man diese Verhältnisse als die specifischen morphologischen Constanten betrachten und die topischen Axenverhältnisse als die molekularen morphologischen Constanten.

Die Untersuchung lehrt also, dass, was sowohl die morphologischen als auch die optischen Eigenschaften betrifft, die specifischen Constanten die eigenthümliche Natur der  $NH_4$ -Gruppe andeuten, während die molekularen Constanten das Ammonium in seiner eigenen Stellung in der Alkalireihe zeigen, nämlich unmittelbar nach dem Rubidium.

Es war nur zu erwarten, dass man allein die wahre morphologische Stellung des Ammoniums entdecken könnte, indem man die relativen Dimensionen der Moleküle der vier Sulfate längs der drei Axenrichtungen des Raumes in Betrachtung zog. Aehnlicherweise, was die optischen Eigenschaften betrifft, ist die verständigste Vergleichungsmethode diejenige, nach welcher man die molekularen lieber als die specifischen Constanten betrachtet. Eine weitere wahre und rechtmässige Vergleichung der optischen Eigenschaften wird aber auch geliefert durch die Betrachtung der relativen (wenn man den  $b$ -Werth des Kaliumsalzes als 4 nimmt) Axendimensionen der optischen Ellipsoide der vier Salze, um ihre Umbüllungsordnung festzustellen.

Die Hauptschlussfolgerung dieser Untersuchung ist daher, dass, wenn man diese wahre und rechtmässige Vergleichungsmethode adoptirt, man findet, dass die Stellung des schwefelsauren Ammoniums in der Reihe der normalen Alkalisulfate sehr dicht an und ein wenig jenseits (nach der Seite des schwefelsauren Cäsiums) derjenigen des Rubidiumsulfates liegt.

Demnächst hofft Verfasser einige Resultate über die Ammonium enthaltenden Doppelsulfate und Doppelselenate herauszugeben.

## XXIV. Untersuchungen über die Entwicklung der Krystallflächen im Zonenverbande.

Von

H. Baumhauer in Freiburg (Schweiz).

(Mit 3 Textfiguren.)

Im Jahre 1874 veröffentlichte Gustav Junghann in Poggendorff's Annalen<sup>1)</sup> eine Abhandlung, betitelt: »Ein einfaches Gesetz für die Entwicklung und die Gruppierung der Krystallzonen«. Er geht dabei von der von vom Rath in der genannten Zeitschrift<sup>2)</sup> publicirten Abhandlung über die Krystallformen des Anorthit aus und giebt auf Grund des dort Mitgetheilten eine Darstellung des Gesetzes, welches er schon vorher a priori auf mathematischem Wege gefunden hatte. Folgende, aus der Abhandlung wörtlich angeführte Sätze geben eine deutliche Vorstellung von dem Gedankengange des Verfassers. »Wenn wir im tesserale System der Zone zweier Hexaëderflächen

$$(100) \quad (010) \quad (\bar{1}00) \quad (0\bar{1}0)$$

die Flächen einreihen, durch welche die Kanten der Zone gerade abgestumpft werden, also die in der Zone liegenden Dodekaëderflächen, so erhalten wir die Zone

$$(100) \quad (110) \quad (010) \quad (\bar{1}10) \quad (\bar{1}00) \quad (\bar{1}\bar{1}0) \quad (0\bar{1}0),$$

an welcher bemerkenswerth ist, dass das Symbol jedes Gliedes durch Addition der gleichstelligen Indices der beiden benachbarten Symbole erhalten wird. Die geraden Abstumpfungen der Kanten dieser vervollständigten Zone sind krystallonomisch nicht möglich, denn die gerade Abstumpfung von  $(100) : (110)$  würde das Symbol  $(\sqrt{2} + 1, 1, 0)$ , die gerade Abstumpfung von  $(110) : (010)$  das Symbol  $(1, \sqrt{2} + 1, 0)$  u. s. w. haben, was dem krystallographischen Grundgesetze widerspricht, dass die

1) 151, 68—95.

2) 147, 22.

Parameter jeder Fläche zu den Grundparametern des Krystalles in rationalen Verhältnissen stehen, die Indices der Symbole also immer ganze Zahlen sein müssen. Die den geraden Abstumpfungen nächsten krystallonomisch möglichen Abstumpfungen (wir wollen sie als die krystallonomischen Abstumpfungen bezeichnen) sind die Tetrakishexaëderflächen (210), (120), ( $\bar{1}\bar{2}0$ ) u. s. w., durch deren Einschaltung in die obige Zone sich die folgende ergibt:

$\begin{matrix} \text{I} & \text{III} & \text{II} & \text{III} & \text{I} & \text{III} & \text{II} & \text{III} & \text{I} \\ (100) & (210) & (110) & (120) & (010) & (\bar{1}20) & (\bar{1}10) & (\bar{2}10) & (\bar{1}00) \end{matrix}$  u. s. w.,

worin wir wieder bemerken, dass die Symbole der neu eingeschalteten (mit III überschriebenen) Flächen sich durch Addition der gleichstelligen Indices der beiden benachbarten Flächen I und II ergeben. Diese Zonenentwicklung durch fortgesetzte Addition der gleichstelligen Indices zweier Flächensymbole ist auf alle Zonen aller trimetrischen Krystallsysteme anwendbar. Sind  $(\mu\nu\rho)$ ,  $(\mu'\nu'\rho')$  die Symbole zweier Flächen A, B, so bildet die Fläche  $(\mu + \mu', \nu + \nu', \rho + \rho') = C$  die erste krystallonomische Abstumpfung ihrer Kante, und die Zone ACB ist die erste aus der Zone AB abgeleitete Zone. Die krystallonomischen Abstumpfungen der Zone ACB, nämlich die Flächen  $(2\mu + \mu', 2\nu + \nu', 2\rho + \rho') = D$  und  $(\mu + 2\mu', \nu + 2\nu', \rho + 2\rho') = E$  bilden die zweiten Abstumpfungen der Zone AB, durch welche diese in der Folge ADCBE vervollständigt wird. Die in gleicher Weise zu bestimmenden ersten Abstumpfungen der Kanten AD, DC, CE, EB sind die dritten Abstumpfungen von AB u. s. w. Die Thatsache, dass die Kante zweier Flächen  $(\mu\nu\rho)$ ,  $(\mu'\nu'\rho')$  durch die Fläche  $(\mu + \mu', \nu + \nu', \rho + \rho')$  krystallonomisch abgestumpft wird, ist auf mathematischem Wege gefunden worden<sup>4)</sup>. Die beiden Flächen, von denen eine Zone abgeleitet wird, bezeichnet Junghann als Kernflächen. Indem er sich der Untersuchung des Anorthit speciell zuwendet, findet er, dass die Zonen desselben im Allgemeinen nicht über die zweiten Abstumpfungen der Kernflächen der betreffenden Zone hinausgehen. Dritte, vierte u. s. w. Abstumpfungen kommen nur vereinzelt oder paarweise da vor, wo die Zonen von anderen Zonen geschnitten werden, in denen dieselben Flächen dann Abstumpfungen geringerer Ordnung sind. Von Bedeutung für das Verständniss der Junghann'schen Auffassung sind auch folgende, derselben Abhandlung entnommene Sätze: „An den drei Zonen des Anorthit  $(010) : (100) = M : h$ ,  $(\bar{1}11) : (0\bar{2}1) = p : n$  und  $(010) : (001) = M : P$  fällt eine bemerkenswerthe Erscheinung in die Augen. Wir finden nämlich unter den vorhandenen Flächen jeder Zone immer ein Paar, die Kernflächen (I), gewöhnlich aber zwei Paare (I und II), die dann für die Entwicklung der Zone auch mit

4) S. hierüber l. c. S. 93—95, wo die betreffende mathematische Entwicklung gegeben ist.

einander vertauscht werden können, deren Symbole die Summen je zweier in der vervollständigten Zone von ihnen gleich weit abstehender Symbole sind, so dass die Kante je zweier solcher Flächen durch die Kernfläche krystallonomisch abgestumpft wird. — Die verschiedenen Zonen des Anorthit lassen sich in Gruppen ordnen, je nach den Flächen, in welchen sich mehrere derselben schneiden. Die Fläche, welche allen Zonen einer Gruppe gemeinsam ist, möge die Polfläche der Zonengruppe heissen und nach ihr möge auch die Gruppe benannt werden, so dass z. B. alle die Zonen, welche sich in der Hexaëdrfläche  $h = (100)$  schneiden, die Gruppe  $h$  bilden. Betrachten wir nun die drei Gruppen  $h$ ,  $M$ ,  $P$ , so finden wir, dass die Polfläche in jeder der einzelnen Zonen eine der Kernflächen ist. Die zweiten Kernflächen der Zonen einer Gruppe bilden zusammen wieder eine Zone und zwar bilden die zweiten Kernflächen der Gruppe  $h$  die Zone  $MP$ , die der Gruppe  $M$  die Zone  $Ph$  und die der Gruppe  $P$  die Zone  $hM$ . Die von den zweiten Kernflächen einer Gruppe gebildete Zone möge der Gürtel der Gruppe heissen. In diesem Gürtel unterscheiden sich nun wieder Kernflächen, erste, zweite u. s. w. krystallonomische Abstumpfungen, und je nach dem Range dieser Flächen können wir auch den durch sie hindurchgehenden Zonen der Gruppe ihren Rang anweisen.«

Zu den von Junghann angestellten Untersuchungen stehen die, im Uebrigen ganz selbständigen und weiter gehenden von V. Goldschmidt »über die Entwicklung der Krystallformen«<sup>1)</sup> in naher Beziehung. Auch hier erscheint es zweckmässig, einige Sätze aus der citirten Abhandlung anzuführen. »Betrachten wir die (gnomonischen) Projectionsbilder, so sehen wir, dass die Punkte in einer Zonenlinie nicht gleichmässig vertheilt sind, dass sie sich in manchen Theilen der Linie zusammendrängen, in anderen spärlich sind, und wir bemerken bald, dass der Charakter der Punktvertheilung von gewissen Punkten zu gewissen anderen sich ändert. Solche ausgezeichnete Punkte bestimmen den Charakter der Linie, und wir werden sehen, dass zwischen je zwei solchen Punkten die Punktvertheilung einem ganz bestimmten Gesetze folgt. Solche markante Punkte wollen wir als Knoten bezeichnen. Zwischen zwei Knoten spannt sich eine Zone (ein Zonenstück)<sup>2)</sup>. Spannt sich zwischen zwei Knoten eine Zone (ein Zonenstück) und ist die Vertheilung der Punkte nicht gestört, so wollen wir eine solche als freie Zone bezeichnen. — Die Zahlen der Projectionssymbole geben direct die Vertheilung der Punkte in der Ebene, wenn in Zonen zusammengefasst, in der Zone an. Die Zahlen in einem Zonenstücke sind mit denen in einem anderen nicht unmittelbar vergleichbar. Sie werden es, wenn wir für die zu vergleichenden

1) Diese Zeitschr. 28, 1—33.

2) Diese Zerlegung einer Zone in Zonenstücke bildet ein wesentliches und wichtiges Moment in der Goldschmidt'schen Betrachtung.

Stücke die Anfangs- und die Endknoten gleich bezeichnen. Dies können wir aus den Symbolzahlen durch eine einfache Transformation. Wir wollen zum Zwecke des Vergleiches so umformen, dass für den einen Endknoten  $p$  (oder  $q$ ) des Symbols  $= 0$ , für den anderen  $= \infty$  wird. Wir wollen diese Form der Zahlenreihe die einfache nennen. Bei ihr tritt die Gesetzmässigkeit der Vertheilung in den Zahlen am klarsten hervor. Die Vertheilung der Punkte in der freien Zone möge die normale heissen. Grössere, ganz normale und dabei reich entwickelte Zonenstücke sind selten. Meist treten Beeinflussungen einzelner Punkte ein, besonders Verstärkung durch Einschneiden anderer Zonen, wodurch die Reihe abnormal wird. Aus der Zusammenstellung der Entwicklung von 21 Zonen bei 20 verschiedenen Mineralien verschiedener Systeme und der Addition entsprechender Formen folgert Goldschmidt: »Die Normalreihen sind für alle Systeme gleich.« Weiter bemerkt er: »Wir können der Häufigkeit<sup>1)</sup> nach eine Rangordnung der Zahlen aufstellen und bemerken folgende Gruppen:

0 $\infty$	21 mal
1	21 -
$\frac{1}{2}$ , 2	20 -
$\frac{1}{3}$ , 3, $\frac{2}{3}$ , $\frac{4}{3}$	ca. 13 -
$\frac{1}{4}$ , 4, $\frac{3}{4}$ , $\frac{5}{4}$ , $\frac{3}{2}$ ( $\frac{3}{2}$ ), $\frac{3}{4}$ ( $\frac{3}{4}$ )	- 6 -
$\frac{1}{5}$ , 5, $\frac{4}{5}$ , $\frac{6}{5}$	- 4 -

Schneiden wir hinter den einzelnen Gruppen ab, so erhalten wir als normal folgende Reihen:

Normalreihe	0:	0 $\infty$
-	I:	0 1 $\infty$
-	II:	0 $\frac{1}{2}$ 1 2 $\infty$
-	III:	0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 1 $\frac{2}{3}$ 2 3 $\infty$
-	IV:	0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{5}{4}$ 1 $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{4}$ 2 $\frac{5}{2}$ 3 4 $\infty$ .

Die Reihe I ist die weitaus häufigste. Mit dem Grad der Complication nimmt die Häufigkeit einer Reihe ab, und vermehren sich die Störungen, so dass eine ganz ungestörte Reihe IV schon nicht mehr gefunden wird. Die Reihen sind symmetrisch insofern, als die rechte Seite von 1 die Reciproken der linken enthält. Jede folgende Reihe schliesst die vorhergehende in sich, nur schiebt sich zwischen je zwei Zahlen eine neue ein<sup>2)</sup>. Jede

4) Es ist zu bemerken, dass hier unter Häufigkeit die Zahl der betrachteten Zonen (resp. Mineralien) zu verstehen ist, bei welchen ein Symbol (eine Form) erscheint, nicht aber die Häufigkeit der betreffenden Form an den einzelnen Krystallen desselben Minerals.

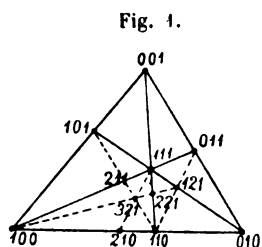
2) Dies geschieht nach dem Junghann'schen Gesetze; dabei ist  $1 = \frac{1}{2}$ ,  $2 = \frac{2}{3}$ ,  $0 = \frac{0}{1}$ ,  $\infty = \frac{1}{0}$  zu setzen. Man erhält so z. B.  $\frac{1}{2} = \frac{0+1}{1+2}$ ,  $\frac{2}{3} = \frac{1+1}{2+3}$  u. s. w.

folgende (höhere) Reihe leitet sich aus der vorhergehenden ab, indem wir aus jeder Zahl  $p$  der Reihe bilden:

$$p + 1 \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p+1}.^1)$$

So erhalten wir die eine Hälfte der Reihe, die andere Hälfte enthält die Reciproken.\* Zusammenfassend stellt Goldschmidt folgende Sätze auf: »Die Entwicklung der Formen in der freien Zone erfolgt von den Endknoten aus. Sie ist hervorgebracht durch einmaligen oder mehrmals wiederholten Act der Complication. Einmalige Complication liefert die Reihe  $N_1$ , zweimalige die Reihe  $N_2$ , . . .  $\nu$ malige die Normalreihe  $N_\nu$ . Wir können diese Reihenbildung an Krystallen mit Sicherheit bis  $N_4$  beobachten. Die höheren Reihen sind, wenn vorhanden, durch Störungen unklar. Die Wahrscheinlichkeit und damit die Häufigkeit einer Zahl ist um so grösser, je näher die Zahl in der Entwicklung dem Anfange steht, d. h. je niedriger die Ordnung  $\nu$  der Reihe  $N_\nu$  ist, in der die Zahl neu eintritt. Wir bekommen dadurch eine Rangordnung in Gruppen. Alle in einer folgenden Reihe zutretenden Zahlen haben gleichen Rang. Wir haben in  $N_0: 0 \infty$ . Es treten zu und sind danach gleichwerthig in  $N_1: 1$ ; in  $N_2: \frac{1}{2} 2$ ; in  $N_3: \frac{2}{3} \frac{3}{2} \frac{1}{3} 3$  u. s. w. Jeder abgeleiteten Zahl resp. der zugehörigen Form kommt eine relative Intensität zu. Die Wahrscheinlichkeit und Häufigkeit einer Form ist um so grösser, je grösser ihre Intensität ist. Die Rangordnung der Zahlen im freien Zonenstück wird im Wesentlichen bestimmt durch den Grad der Complication, der die Zahl einführt, aber modificirt durch die relative Intensität der Endknoten. Sind die Primärkräfte ungleich, so treten beide Rangordnungen (nach der Complication und der Intensität) in Widerspruch. Die Erfahrung lehrt, dass in der freien Zone die Punkte sich gegen den stärkeren Knoten zusammendrängen.«

E. v. Fedorow gab in einer Abhandlung: »Beiträge zur zonalen Krystallographie«<sup>2)</sup> folgende Ableitung der im Zonenverban-



den : »Wir können, sagt er, die sämtlichen Punkte (einer gnomonischen Projection) auf zonalem Wege ableiten, wenn wir für die Grundflächen (100), (010), (001) und (111) bestimmte Projectionspunkte (s. beistehende Fig. 1) haben. Durch Ziehen der entsprechenden Geraden erhalten wir zuerst die Punkte (011), (101) und (110). Dann verbinden wir den Punkt (110) durch Gerade mit den Punkten (101) und (011) und erhalten die Punkte (211) und (121), und ebenso den Punkt (100) mit (121) und er-

1) Z. B. 3 giebt  $3 + 1$ ,  $\frac{3}{2}$  giebt  $\frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2}$ ; oder  $\frac{1}{3}$  giebt  $\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} + 1} = \frac{1}{4}$  u. s. w.

2) Diese Zeitschr. 32, 446.

halten dann noch die Punkte (221) und (321). Die Gerade (111) (321) bestimmt noch den Punkt (210). Auf diese Weise wird das Dreieck (111), (100), (110) mit seinen drei Diagonalen (wie wir die durch die Scheitelpunkte und den Punkt (321) hindurchgehenden Geraden nennen werden) ganz einfach bestimmt. Dadurch wird aber zugleich die Dreiecksfläche in sechs kleinere Dreiecksflächen geteilt, und nun ist es ganz augenscheinlich, dass wir die analoge Operation jetzt auf diese kleineren Dreiecke übertragen können, und in Folge dessen jedes von ihnen seinerseits in sechs noch kleinere Dreiecke zerfallen wird. Man kann sich diese Operation unendlich viele Male wiederholt denken, und jedesmal werden die dadurch bestimmten sehr zahlreichen neuen Flächen mit den früheren auf zonalem Wege verbunden sein. Dadurch werden zugleich die Perioden der zonalen Formenentwicklung bestimmt.« In einer späteren Abhandlung<sup>1)</sup> bemerkt v. Fedorow: »Unter »Zonenstück« Goldschmidt's muss eine Seite eines Elementardreiecks der zonalen Formenentwicklung irgend welcher Periode verstanden werden. Je nach der Periode wird der Rang dieses Zonenstücks bestimmt werden.« v. Fedorow prüfte nun an einer Zusammenstellung der an 101 regulär krystallisierenden Mineralien im Ganzen auftretenden Formen die Häufigkeit der Formen der einzelnen Perioden. Es seien hier nur zwei Sätze hervorgehoben: »Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass, wenn die Anzahl der beobachteten Formen nicht unter 25 beträgt, nicht nur die Formen erster Periode [(100), (110), (111)], sondern auch die der zweiten Periode [(221), (211), (210), (321)] fast sicher zum Vorschein kommen und sehr oft noch die Formen dritter Periode [z. B. (310), (320), (331), (332), (322), (311), (421), (431)] dazu treten; bei den Formen zweiter und dritter Periode prägt sich jedoch scharf die Tendenz des bevorzugten Erscheinens einiger Formen vor den anderen aus. Hier gilt das Gesetz: Unter den Formen einer und derselben Periode treten diejenigen vorzüglich auf, für welche durch die Formen niedrigerer Periode grössere Winkeldistanz bedingt worden ist.«

Wie wir sahen, beziehen sich Goldschmidt und v. Fedorow auf Beobachtungen der einzelnen Formen, welche an verschiedenen Mineralien auftreten, um daraus Gesetze abzuleiten, welche gleichsam für einen idealen Krystall gelten.

Ich möchte im Folgenden versuchen, Regelmässigkeiten abzuleiten aus einem Beobachtungsmaterial, welches in folgender Weise gesammelt wurde:

1. Jedes einzelne untersuchte Mineral wird für sich betrachtet.
2. Die Häufigkeit der Formen einer Zone wird durch die Beobachtung dieser Formen an den einzelnen gemessenen Krystallen desselben Minerals festgestellt, und zwar an Krystallen,

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 35, 25.

welche unter so gut wie identischen Bedingungen entstanden sind.

3. Es werden solche Mineralien geprüft, an denen Zonen mit gewöhnlich sehr reicher Flächenentwicklung auftreten, insbesondere solche Zonen, welche keine oder nur relativ unbedeutende Störungen durch andere einschneidende Zonen erfahren.

Mineralien der vorgenannten Art sind nun in den letzten Jahren von mir selbst, sowie vor Kurzem insbesondere von R. H. Solly in den verschiedenen Bleisulfarseniten des Binnenthales im Canton Wallis untersucht worden. Dieselben treten alle in demselben Gesteine (im weissen, körnigen Dolomit) auf; ihre Krystalle haben sich unter gleichen Bedingungen gebildet, sind meist vortrefflich entwickelt und überaus formenreich. Es sind namentlich Jordanit, Dufrénoysit und Baumhauerit, welche hier in Betracht kommen. Der Reichthum mancher Zonen der genannten Mineralien an wohlbestimmten, gute Messungsergebnisse liefernden Flächen ist ein überaus grosser, und so laden denn diese Körper ganz besonders zu eingehenderen Untersuchungen über die Vertheilung der Formen innerhalb der verschiedenen Zonen ein. Es wurden z. B. beobachtet bei:

Jordanit	{	in Zone [(100):(010)]	36 Formen
		- - [(010):(101)]	30 -
		- - [(010):(104)]	26 -
		- - [(010):(004)]	12 -
Dufrénoysit	{	in Zone [(010):(004)]	33 Formen
		- - [(100):(010)]	30 -

Es wird sich vor allem um eine statistische Zusammenstellung der an einer Anzahl von durchgemessenen<sup>1)</sup> Krystallen beobachteten Formen handeln, aus welcher auf rein inductivem Wege Regelmässigkeiten abgeleitet werden sollen. Indem ich hier darauf verzichte, Gesetze zu ermitteln, welche für die Flächenentwicklung aller Krystalle verschiedener Art gültig sind, halte ich es zunächst für wichtig, Bausteine zu liefern zu einer umfassenden Theorie der Krystallformen, welche mit Sicherheit erst, wie ich glaube, durch zahlreiche Einzeluntersuchungen gewonnen werden kann. Ich möchte indessen ausdrücklich bemerken, dass die Fortschritte, welche durch die generellen Arbeiten von Goldschmidt und v. Fedorow gemacht wurden, hierdurch in keiner Weise in Abrede gestellt werden sollen. Wir beginnen mit der Besprechung des

<sup>1)</sup> Da die Krystalle häufig nicht ringsum ausgebildet sind, so konnte zuweilen nur ein Stück einer Zone gemessen werden. Dieser Mangel wird jedoch in dem Masse ausgeglichen, je mehr Krystalle untersucht werden konnten.



### Jordanit.

Wie ich in einer Abhandlung »Ueber die krystallographischen Verhältnisse des Jordanit«<sup>1)</sup> gezeigt habe, gruppieren sich die zahlreichen Flächen dieses Minerals nach zwölf Zonen, deren Axen sämtlich innerhalb des Klinopinakoids liegen und von welchen je drei jedesmal Formen liefern, welche geeignet sind, sich zu dihexaëderähnlichen Gestalten zu combinieren. Von diesen Zonen sind weitaus am flächenreichsten  $[(400):(010)]$ ,  $[(104):(010)]$  und  $[(10\bar{1}):(010)]$ , ziemlich reich an Flächen auch  $[(004):(010)]$  und  $[(304):(010)]$ ; die übrigen treten mehr zurück. Die Fläche (010) ist hier im Sinne Junghann's (s. oben) eine ausgezeichnete Polfläche und eine Kernfläche der erwähnten, eine Zonengruppe bildenden zwölf Zonen, wobei dann die Formen (400), (404), (40 $\bar{1}$ ), (004), (301) u. s. w. die zweiten Kernflächen darstellen, deren Zone von Junghann als der Gürtel der Gruppe bezeichnet wird. Die einzelnen Zonen der Gruppe (010), namentlich die vier oben genannten flächenreichen, dürfen nach allen Beobachtungen als ungestörte Zonen betrachtet werden.

A. Wir fassen zunächst die Prismenzone  $[(400):(010)]$  in's Auge. Tabelle I S. 636 giebt eine statistische Uebersicht über die an 16 Jordanitkrystallen<sup>2)</sup> beobachteten Formen dieser Zone, welche für jeden Krystall einzeln aufgeführt sind. In der letzten Columnne sind die Summen (Häufigkeitszahlen) der einzelnen Formen angegeben. Bei der Betrachtung dieser Zahlen fällt nun sofort auf, dass eine Reihe von Formen fast gleich häufig erscheint; es sind dies die (fettgedruckten) (430), (250), (420), (230), (440), (240), (400), wozu man auch noch (270) und (440) rechnen kann. Diese Formen heben sich gegenüber den anderen durch ihre grössere Häufigkeit deutlich ab; sie mögen als die primären Formen der Prismenzone bezeichnet werden.

Geht man über (440) hinaus, so findet man, dass (290) noch sechsmal, (450) und (2.44.0) hingegen nur noch je dreimal auftreten, was offenbar auf die immer mehr steigenden resp. complicirteren Indices derselben zurückzuführen ist. Die Formen der primären Reihe liegen nun der ganzen weiteren Entwicklung der Zone zu Grunde. Um dies einzusehen, ist es jedoch nothwendig, in ihre Symbole ausser 0 einen zweiten gleichen Index

1) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Berlin 1900, 577.

2) Die einzelnen Krystalle wurden theils von mir selbst, theils von R. H. Solly gemessen. Vergl. über Kr. 1 und 2 Sitzungsber. Berl. Akad. 1894, 697; Kr. 3—5 ebenda 1894, 945 (Krystall I, III und IV); Kr. 6 und 7 ebenda 1900, 577 (Krystall I und II); Kr. 8 diese Zeitschr. 21, 209; Kr. 9 und 10 ebenda 24, 80—84 und 83—84 (Kr. 10 wurde später noch einmal durchgemessen); Kr. 11—13 (Solly) ebenda 35, 329 (Krystall 1—3); Kr. 14—16 wurden neuerdings von mir gemessen. In späteren Citaten seien die angeführten Abhandlungen als Abb. I—VI bezeichnet (I—V von mir, VI von Solly).



einzuführen, d. h. die Symbole auf die allgemeine Form  $(2k0)$  zu bringen; wir erhalten so:  $(280)$ ,  $(270)$ ,  $(260)$ ,  $(250)$ ,  $(240)$ ,  $(230)$ ,  $(220)$ ,  $(210)$ ,  $(200)$ . Betrachtet man dann in Tab. I die zwischen den aufeinander folgenden primären Formen gelegenen Flächen, so sieht man, dass im Allgemeinen eine grössere Häufigkeit sich bei jenen Formen zeigt, deren Symbol sich durch einfache Complication (Addition der neuen Indices) aus je zwei benachbarten primären Formen ergibt; so bei:

$$\begin{aligned}
 (200) + (210) &= (410), \text{ erscheint 6mal,} \\
 (220) + (230) &= (450), \quad - \quad 4\text{mal,} \\
 (230) + (240) &= (470), \quad - \quad 4\text{mal,} \\
 (250) + (260) &= (4.44.0), \quad - \quad 3\text{mal.}
 \end{aligned}$$

Diese Formen bilden mit den entsprechenden  $(430)$  — noch nicht beobachtet — und  $(490)$  — einmal gefunden — eine secundäre Reihe innerhalb der Prismenzone. Eine dritte, tertiäre Reihe schiebt sich endlich zwischen je ein Glied der primären und ein solches der secundären Reihe ein; diese Formen sind wieder seltener als jene der secundären Reihe. So erscheint:

$$\begin{aligned}
 (210) + (410) &= (620) \text{ resp. } (340) \text{ 4mal,} \\
 (220) + (450) &= (670) \text{ 3mal,} \\
 (230) + (450) &= (680) \text{ resp. } (340) \text{ 2mal,} \\
 (230) + (470) &= (6.10.0) \text{ resp. } (350) \text{ 2mal,} \\
 (240) + (470) &= (6.44.0)^1 \text{ 4mal,} \\
 (250) + (490) &= (6.44.0) \text{ resp. } (370) \text{ 4mal,} \\
 (2.13.0) + (4.27.0) &= (6.40.0) \text{ resp. } (3.20.0) \text{ 2mal.}
 \end{aligned}$$

In Tabelle I gehören nun an

der primären Reihe	18	Formen,
- secundären -	5	-
- tertiären -	7	-
es kommen noch hinzu	6	-

Diese letzteren sechs Formen sind:  $(3.20.0)$  2mal, vicinal zu  $(2.13.0)$ ;  $(42.49.0)$  4mal, vicinal zu  $(280)$  resp.  $(440)$ ;  $(9.32.0)$  und  $(7.24.0)$  je 4mal, vicinal zu  $(270)$ , wobei  $(9.32.0) + (7.24.0) = (16.56.0)$  resp.  $(270)$ ; endlich  $(740)$  2mal und  $(510)$  4mal. Auf die Ableitung solcher Formen werde ich später noch zurückkommen. Bei der Entwicklung der normalen Prismenzone braucht man nach Obigem kaum über die tertiäre Reihe hinauszugehen. Zum Zwecke der Ableitung setzt man dann am besten den ersten

1) Statt dieses Symbols wurde früher von mir (Sitz.-Ber. Berl. Akad. 1900, 584)  $(44.20.0)$  angegeben. Indessen stimmt der für  $(6.44.0)$  berechnete Winkel zu  $(010)$ , nämlich  $47^\circ 48\frac{1}{2}'$ , besser mit dem beobachteten  $47^\circ 54\frac{1}{2}'$ , als der für  $(44.20.0)$  berechnete  $48^\circ 2\frac{1}{2}'$ .

Index 2 = 4 (die Axe  $a$  wird halb so lang genommen) und erhält nun folgende Uebersicht der beobachteten primären bis tertiären Formen:

I (4.18.0)	III (3.44.0)
I (4.16.0)	II (290)
I (4.15.0)	I (440)
I (4.14.0)	III (3.44.0)
III (3.40.0)	II (270)
I (4.13.0)	III (3.40.0)
I (4.12.0)	I (430)
I (4.11.0)	III (380)
I (4.10.0)	II (250)
I (490)	III (370)
I (480)	I (420)
I (470)	I (410)
I (460)	III (320)
II (2.44.0)	II (210)
I (450)	I (400)

In dieser Reihe werden — wenn man (4.18.0) und (3.40.0) weglässt — die Indices einer Form stets durch Addition der gleichstelligen Indices der beiden benachbarten Formen erhalten. Von (460) bis (400) fehlt an secundären Formen nur (230), von (450) bis (400) fehlen an tertiären Formen (3.43.0), (350), (340), (310). Fast ganz regelmässig und gleichmässig ist die Entwicklung zwischen (450) und (420). Worauf aber besonderes Gewicht zu legen ist, das ist der Umstand, dass bei dieser vortrefflich entwickelten Zone eine Reihe von Formen (die primäre) hervortritt, welche besonders grosse Häufigkeit zeigen und deren mittlere, auf  $b$  bezügliche Indices in arithmetischer Reihe wachsen. Es sei hier gleich bemerkt, dass auch die noch zu besprechenden anderen Zonen oft dieselbe Erscheinung bestimmt erkennen lassen. Die Entwicklung der Prismenzone im Ganzen (von (010) bis (400)) lässt sich deshalb nicht auf eine Goldschmidt'sche Normalreihe zurückführen. So würden wir nach  $N_6$  (Normalreihe V) folgende Formen zu erwarten haben (über die einzelnen Symbole ist der betreffende Grad der Complication, zu welchem die zu erwartende Häufigkeit der betreffenden Form im umgekehrten Verhältnisse steht, vermerkt):

<sup>0</sup> (010)	<sup>5</sup> (150)	<sup>4</sup> (140)	<sup>5</sup> (270)	<sup>3</sup> (130)	<sup>5</sup> (380)	<sup>4</sup> (250)	<sup>5</sup> (370)	<sup>2</sup> (120)	<sup>5</sup> (470)	<sup>4</sup> (350)	<sup>5</sup> (580)
<sup>3</sup> (230)	<sup>5</sup> (570)	<sup>4</sup> (340)	<sup>5</sup> (450)	<sup>4</sup> (110)	<sup>5</sup> (540)	<sup>4</sup> (430)	<sup>5</sup> (750)	<sup>3</sup> (320)	<sup>5</sup> (850)	<sup>4</sup> (530)	<sup>5</sup> (740)
	<sup>2</sup> (210)	<sup>5</sup> (730)	<sup>4</sup> (520)	<sup>5</sup> (830)	<sup>3</sup> (310)	<sup>5</sup> (720)	<sup>4</sup> (440)	<sup>5</sup> (510)	<sup>0</sup> (100)		

Die fettgedruckten Symbole treten nun in der Prismenzone des Jor-

danit auf, wobei dieselben die oben angeführte Umformung von  $(2k0)$  in  $(4k0)$  erfahren haben. Während aber  $(450)$ ,  $(440)$ ,  $(430)$ ,  $(420)$  und  $(410)$  auf der Tabelle I fast genau gleiche Häufigkeitszahlen aufweisen, müssten sie entsprechend der Entwicklung nach  $N_5$  von der Reihe nach zunehmender Häufigkeit sein. Auch fehlen in  $N_5$  noch viele Formen des Jordanit  $[(780), (3.40.0), (3.44.0), (290), (3.44.0), (2.44.0) \text{ bis } (1.48.0)]$ , während andererseits diese theoretische Reihe zahlreiche Flächen aufweist, die beim Jordanit noch nicht beobachtet wurden.

Führt man die einzelnen Formen mit den ursprünglichen, in Tabelle I enthaltenen Symbolen auf, so erhält man folgende Darstellung:

(010) (150) (140) (270) (130) (380) (250) (370) (120) (470) (350) (580)  
 (230) (570) (340) (450) (110) (540) (430) (750) (320) (850) (530) (740)  
 (210) (730) (520) (830) (310) (720) (410) (510) (100).

Allein auch hier zeigen sich ähnliche Incongruenzen. Endlich könnte man die Reihe mit ursprünglichen Symbolen etwa bei  $(440)$  abschneiden und die erste Hälfte auf die Form  $(040) - (400)$  bringen. Man würde dann mit Bezug auf die Goldschmidt'sche Reihe  $N_4$  erhalten (die über den Symbolen stehenden Zahlen geben wieder den Grad der Complication, die darunter stehenden die Häufigkeit nach Tab. I an; die fettgedruckten Symbole gehören den am Jordanit beobachteten Flächen an):

0	4	8	4	2	4	8	4	4	4	8	4
<b>(010)</b>	<b>(140)</b>	<b>(130)</b>	<b>(250)</b>	<b>(120)</b>	(350)	<b>(230)</b>	<b>(340)</b>	<b>(110)</b>	<b>(430)</b>	<b>(320)</b>	(530)
16	3	12	10	16		15	4	16	4	2	
		2	4	8	4	0					
		<b>(210)</b>	<b>(520)</b>	<b>(310)</b>	<b>(410)</b>	<b>(100)</b>					
		15	2	4	15						

Wenngleich hier eine gute Uebereinstimmung hinsichtlich des Vorkommens der Formen vorhanden ist, so stimmen doch die Häufigkeitszahlen schlecht zu denjenigen, welche den Grad der Complication ausdrücken. Auch fehlen noch, abgesehen von den vicinalen, zwölf in diesem Zonenstücke am Jordanit beobachtete Formen. Geht man zur Reihe  $N_5$  über, so würden, wieder abgesehen von den vicinalen Formen, noch nicht untergebracht sein  $(180)$ ,  $(170)$ ,  $(2.43.0)$ ,  $(460)$ ,  $(2.44.0)$ ,  $(290)$ ,  $(650)$ ,  $(640)^1$ , während  $(450)$ ,  $(270)$ ,  $(470)$  und  $(450)^1$  einen Platz in der Reihe finden würden. Dabei enthielte die Reihe  $N_5$  aber schon 45 Formen, welche beim Jordanit nicht gefunden wurden. Eine weitere Spaltung der Prismenzone in kürzere Zonenstücke unter gleichzeitiger Umformung der Symbole erscheint aber gegenüber den thatsächlichen Verhältnissen und der naturgemässen, oben angegebenen Entwicklung der ganzen Formenreihe nicht angezeigt.

1) Diese Symbole sind ebenfalls, entsprechend der obigen Reihe, umgeformt.

Einen Grund, warum sich zwischen die, bei nicht zu complicirten Indices mit fast gleicher Häufigkeit auftretenden primären Formen Flächen der secundären und dann noch solche der tertiären Reihe einschieben, sehe ich darin, dass gleichsam ein Bestreben vorhanden ist, relativ grössere Winkeldistanz der aufeinander folgenden Flächen durch Bildung intermediärer Flächen auszugleichen. Deshalb sehen wir auch, dass erst dort, wo diese Distanz eine gewisse Grösse erreicht, das Eintreten secundärer und tertiärer Flächen stattfindet; so finden wir bei Betrachtung von Tab. I eine secundäre Form (4.11.0) erst nach der primären (130), sowie eine tertiäre — abgesehen von der vereinzelt (3.20.0) — als (370) erst zwischen der primären (250) und der secundären (490). Da hingegen, wo schon die primären Formen in sehr kurzen Intervallen (von ca.  $4^\circ$  abwärts) aufeinander folgen, fehlen die secundären und tertiären Flächen, doch schiebt sich zwischen (130) und (270), (270) und (440), (440) und (290) noch je eine, immer nur einmal beobachtete vicinale Fläche ein. Es wirken also zwei Principien, dasjenige der Ausfüllung relativ grösserer und das der Vermeidung zu kleiner Winkeldistanzen zusammen.

Macht man die Annahme, dass die Moleküle resp. Krystallbausteine des Jordanit zu einem Raumgitter angeordnet seien, welches durch die acht Combinationsecken des Prismas (210) und der centrirten Basis bestimmt ist, wobei die basischen Netzebenen im Abstände = Axe  $c$  oder vielleicht richtiger =  $\frac{c}{2}$ <sup>4)</sup>

aufeinander folgen, so ergibt sich eine verhältnissmässig gute, wenn auch nicht genau quantitative Uebereinstimmung, wenn man die Flächendichtigkeit der verschiedenen Formen der Prismenzone mit ihrer Häufigkeitszahl in Tab. I vergleicht. Zu diesem Zwecke ist es hier nur nöthig, den Abstand zu berechnen, in welchem sich innerhalb der Basis die Moleküle auf den Sectionslinien der verschiedenen Flächen der Prismenzone folgen. Denn da beim Jordanit der Winkel  $\beta$  ( $= 89^\circ 26\frac{1}{2}'$ ) nur wenig vom rechten abweicht und diese Abweichung deshalb hier vernachlässigt werden kann, so würde jener Molekülabstand, multiplicirt mit der Höhe des Prismas resp. dem Abstände zweier über einander liegender Netzebenen ( $\parallel$  der Basis) jedesmal hinreichend genau den Flächeninhalt des betreffenden Elementarparallelogramms geben, dessen reciproker Werth der zu erwartenden relativen Häufigkeit der betreffenden Fläche entspricht. Führt man jene Rech-

4) Auf  $\frac{c}{2}$  deutet der Umstand hin, dass die Klinodomen (092), (044) = (082), (072)

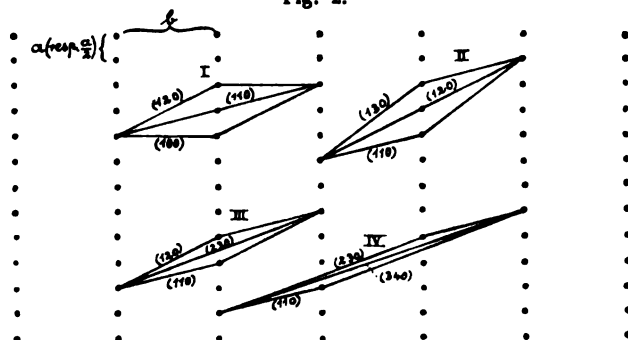
u. s. w. des Jordanit, so weit beobachtet, in relativ gleicher Häufigkeit auftreten, resp. sämmtlich primäre Glieder der betreffenden Zone darstellen. — Der Abstand der basischen Netzebenen kann, wie oben geschehen, gleich  $\frac{c}{2}$  gesetzt werden, da Winkel  $\beta$  beim Jordanit nur sehr wenig von  $90^\circ$  abweicht.

nung aus, so erhält man als Molekülabstand für die untenstehenden Formen folgende Zahlen:

Symbol nach Tab. I:	Symbol nach S. 638:	Mol.-Abstand:	Häufigkeitszahl:
(160)	(4.42.0)	3,4340	4
(2.44.0)	(4.44.0)	2,8978	3
(450)	(4.40.0)	2,6674	3
(290)	(490)	2,4396	6
(440)	(480)	2,2164	42
(270)	(470)	1,9989	40
(430)	(460)	1,7894	46
(4.44.0)	(2.44.0)	3,3759	3
(250)	(450)	1,5904	45
(420)	(440)	1,4064	46
(470)	(270)	2,6449	4
(350)	(3.40.0)	3,8876	2
(230)	(430)	1,2440	45
(340)	(380)	3,5934	2
(450)	(250)	2,3542	4
(440)	(420)	1,4456	45
(240)	(440)	1,0304	44
(340)	(320)	3,0405	4
(440)	(240)	2,0452	6
(400)	(400)	1,0000	15

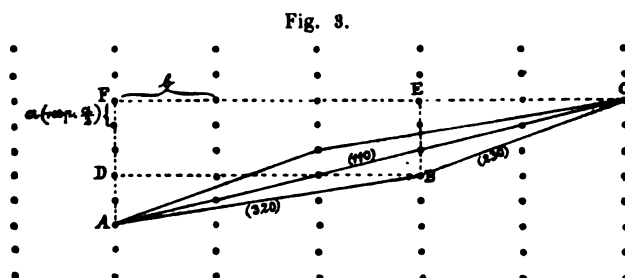
Combinirt man zwei, in einem Quadranten unter einem stumpfen Winkel zusammentreffende Flächen der Zone in der Weise, dass man aus den betreffenden Molekülabständen ein Parallelogramm bildet (Fig. 2, wo die Symbole denjenigen der zweiten Reihe in obiger Zusammenstellung entsprechen), so stellt die von dem spitzen Winkel eines sol-

Fig. 2.



chen Parallelogramms ausgehende Diagonale (Resultirende) eine neue Fläche dar, welche den stumpfen Winkel der beiden ersteren Formen abstumpft.

Das Symbol  $(h''k''0)$  der neuen Form erhält man, wie insbesondere aus Fig. 3 zu ersehen, wenn man die gleichstelligen Indices der beiden Formen  $(hk0)$  und  $(h'k'0)$ , von denen man ausging, addirt; es ist also  $h'' = h + h'$ ;  $k'' = k + k'$ . So ergeben sich in Fig. 3 für  $AB(320)$  als Axenschnitte von



$D$  aus  $2a$  und  $3b$ , also  $h = \frac{1}{2}$ ,  $k = \frac{1}{3}$  resp.  $h = 3$ ,  $k = 2$ ; für  $BC(230)$  von  $B$  aus die Axenschnitte  $3a$  und  $2b$ , also  $h' = \frac{1}{3}$ ,  $k' = \frac{1}{2}$  resp.  $h' = 2$ ,  $k' = 3$ ; für  $AC$  folgt dann von  $F$  aus  $5a (= 2a + 3a)$  und  $5b (= 3b + 2b)$ , also  $h'' = \frac{1}{5}$  und  $k'' = \frac{1}{5}$  resp.  $h'' = 4$  und  $k'' = 4$ , das Symbol  $(110)$ . Die Punktlinie der als Resultierende aufgefassten Fläche zeigt entweder einen grösseren oder kleineren Molekülabstand als die Sectionslinien der beiden ursprünglichen Formen, oder es liegt der Molekülabstand zwischen den Abständen dieser letzteren. Der Molekülabstand ist  $= \frac{1}{2}$  der Resultirenden, wenn sich  $h''$  und  $k''$  der neuen Form (beide als die directen Summen von  $h$ ,  $h'$  und  $k$ ,  $k'$  ohne nachfolgende Vereinfachung) durch  $2$  ohne Rest theilen lassen; er ist  $= \frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  u. s. w., wenn diese restlose Theilung nach  $3$ ,  $4$  u. s. w. stattfinden kann (z. B. Fig. 2, II, wo  $(1 + 1)$  und  $(1 + 3)$  durch  $2$  theilbar sind, sowie Fig. 3, wo  $(3 + 2)$  und  $(2 + 3)$  durch  $5$  ohne Rest getheilt werden können).

Für uns sind nun hier nur von Interesse diejenigen Fälle, in welchen die Resultierende einfach ist, d. h. wo auf derselben, abgesehen von den beiden Endpunkten, kein Molekulpunkt liegt, und unter diesen wieder zunächst nur solche, wo sich eine primäre Form mit einer direct benachbarten primären oder mit einer ebenso benachbarten secundären Form zu einer Kante combinirt, die dann durch die Resultierende, d. i. eine secundäre bzw. tertiäre Form abgestumpft wird (s. Fig. 2, III und IV). In diesen Fällen, wo sich  $(h + h')$  und  $(k + k')$  nicht durch denselben ganzzahligen Divisor  $> 1$  restlos theilen lassen, ist also stets der Molekülabstand der neuen Form  $c = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cdot \cos \gamma}$ , wo  $a$  und  $b$  die Molekülabstände der beiden ursprünglichen Flächen und  $\gamma$  den von deren Sectionslinien in der basischen Netzebene gebildeten stumpfen Winkel bezeichnen. Die Elementarparallelogramme der drei Flächen aber stehen in einer ganz analogen Beziehung zu einander. So bilden z. B. (s. Fig. 2, III) die Elementar-



parallelogramme von (110), (120) und (230) zwischen zwei parallelen basischen Netzebenen ein dreiseitiges Prisma, von dem ein Kantenwinkel  $\psi$  gleich dem von den beiden Flächen (110) und (120) gebildeten körperlichen Winkel ist. Bezeichnet man den Inhalt des Elementarparallelogramms (110) mit  $F$ , denjenigen des Parallelogramms (120) mit  $F'$ , so ist der Inhalt des dritten Elementarparallelogramms (230):

$$F'' = \sqrt{F^2 + F'^2 - 2F \cdot F' \cdot \cos \psi}.$$

Die Elementarparallelogramme  $F$  und  $F'$  können also gleichsam als zwei Seitenkräfte betrachtet werden, wobei  $F''$  die Resultirende darstellt.  $F''$  ist aber grösser als  $F$  und  $F'$ , weshalb der betreffenden Form, in unserem Beispiele (230), eine kleinere Häufigkeitszahl zukommt<sup>1)</sup>.

B. Aehnliche Verhältnisse wie die Prismenzone bieten nun auch die beiden neben jener am Jordanit regelmässig erscheinenden Zonen [(010) (101)] und [(010) (10 $\bar{1}$ )] dar. Die Tabellen II<sup>2)</sup> und III<sup>3)</sup> geben eine Zusammenstellung der in diesen beiden Zonen an 13 resp. 20 gemessenen Krystallen beobachteten Formen. Wiederum treten gewisse Flächen besonders und annähernd gleich häufig auf; so erscheinen in Tab. II:

(111),	(121),	(131),	(141),	(151),	(161)
11 mal	13 mal	11 mal	13 mal	13 mal	11 mal,

während die zu der gleichen primären Reihe gehörigen (101) und (171) 9- resp. 8 mal beobachtet wurden. Mit höheren Indices als (171) und deshalb seltener erscheinen noch (181) 5 mal, (191) und (110.1) je 4 mal, weitere je 1—2 mal. Zwischen die primären Formen schieben sich secundäre, viel seltenere ein, so (212) und (232) 2 mal, (252) 1 mal, (272) und (292) 4 mal, (211.2) 1 mal. Die einzige tertiäre Form, welche jedoch 3 mal beobachtet wurde, ist noch (313). Die früher vor der Bestimmung des Jordanit als monoklines Mineral von Tschermak angegebenen Formen (323) und (414) treten an den Krystallen der Tab. II nicht auf.

Auch in Tab. III finden wir eine Reihe besonderer Häufigkeit (die Häufigkeitszahlen stehen unter den Symbolen):

1) Es sei darauf hingewiesen, dass schon Junghann (l. c. S. 93) eine ähnliche Berechnung ausgeführt hat, wenngleich er nicht von der Vorstellung eines Raumgitters ausgeht. Er wurde hierdurch auf das von ihm ausgesprochene Gesetz der Addition gleichstelliger Indices innerhalb der Zonen geführt.

2) Ueber Kr. 1 und 2 s. Abh. I; Kr. 3 und 4 Abh. II (Krystall I und IV); Kr. 5 und 6 Abh. III (Krystall I und II); Kr. 7 Abh. IV, 208; Kr. 8—10 Abh. VI (Solly); Kr. 11 und 12 neuerdings von mir gemessen, desgleichen der schon früher in Abh. V (S. 83) von mir beschriebene Kr. 13.

3) Ueber Kr. 1 und 2 s. Abh. I; Kr. 3—7 Abh. II (Krystall I—V); Kr. 8—11 Abh. III (Krystall I—IV); Kr. 12 und 13 Abh. IV; Kr. 14 und 15 Abh. V; Kr. 16—18 Abh. VI (Solly); Kr. 19 und 20 neuerdings von mir gemessen (= 11 u. 12 in Tab. II).

(111) (121) (131) (141) (151) (161)  
 15 16 18 12 15 14

während das zu derselben Reihe gehörige (101) 12mal und (171) 11mal auftritt. Oberhalb (171) nimmt die Häufigkeit wieder rasch ab: (181) 10mal, (191) 7mal, (1.10.1) 6mal, (1.11.1) 4mal u. s. w. Der secundären Reihe angehörend finden wir z. B. (212) 4mal, (252) 3mal, (272) 4mal, (292) 3mal, während (232) fehlt. Einer tertiären Reihe entspricht einzig (3.32.3), welche Form als vicinal zu (1.11.1) betrachtet werden kann [(3.32.3) : (1.11.1) = 0° 36']. Ueber die Formen mit complicirterem Symbol (28.3.28) und (12.37.12) siehe weiter unten.

Tabelle II.

Jordanit: Zone der negativen Hemipyramiden [(010):(101)].

Formen	Nr. der Krystalle													Summe
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
(1.17.1)	(1.17.1)													1
(1.14.1)			(1.14.1)						(1.14.1)					2
(1.13.1)														0
(1.11.1)					(1.11.1)									1
(1.10.1)	(1.10.1)		(1.10.1)		(1.10.1)					(1.10.1)				4
(191)	(191)				(191)				(191)					4
(181)	(181)	(181)	(181)		(181)				(181)					5
(171)	(171)	(171)	(171)		(171)		(171)		(171)	(171)	(171)			8
(161)	(161)	(161)	(161)	(161)	(161)	(161)			(161)	(161)	(161)	(161)		11
(2.11.2)										(2.11.2)				1
(151)	(151)	(151)	(151)	(151)	(151)	(151)	(151)	(151)	(151)	(151)	(151)	(151)		13
(292)									(292)	(292)	(292)	(292)		4
(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)	(141)		13
(272)		(272)							(272)	(272)			(272)	4
(131)	(131)	(131)	(131)	(131)	(131)	(131)	(131)	(131)			(131)	(131)		11
(252)												(252)		1
(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	(121)	13
(232)									(232)	(232)				2
(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)			(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	11
(323)														0
(212)	(212)	(212)												2
(838)						(838)								1
(313)									(313)	(313)			(313)	3
(414)														0
(101)		(101)			(101)	(101)		(101)	(101)	(101)	(101)	(101)	(101)	9

Dass auch den beiden besprochenen Pyramidenzonen je eine primäre Reihe zu Grunde liegt, ist also nicht zu bezweifeln; die Untersuchung einer noch grösseren Zahl von Krystallen würde allerdings die für mehrere (etwa sechs) Glieder dieser Reihe fast gleiche und von da ab mit wachsenden Indices allmählich abnehmende Häufigkeit der betreffenden Flächen wohl noch bestimmter hervortreten lassen. Die einzelnen Krystalle sind häufig nur theilweise frei oder gut ausgebildet und dadurch allseitiger Messung nicht zugänglich. Insbesondere Tab. III zeigt deutlich, wie bei gewissen Krystallen (z. B. 9 und 10) nur einzelne Stücke der Zone gemessen werden

Tabelle III.  
Jordanit: Zone der positiven Hemipyramiden  $[(010):(10\bar{1})]$ .

Formen	Nr. der Krystalle																			Summe
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(4.20.1)									(4.20.1)											1
(4.19.1)									(4.19.1)											1
(4.18.1)	(4.18.1)								(4.18.1)							(4.18.1)				4
(4.17.1)									(4.17.1)											2
(2.38.2)									2.38.2											1
(4.16.1)									(4.16.1)											1
(4.15.1)									(4.15.1)											3
(4.14.1)				(4.14.1)					(4.14.1)											4
(4.13.1)									(4.13.1)							(4.13.1)				6
(4.12.1)	(4.12.1)							(4.12.1)	(4.12.1)							(4.12.1)				5
(4.11.1)									(4.11.1)							(4.11.1)				4
(3.32.3)									3.32.3											1
(4.10.1)	(4.10.1)	(4.10.1)		(4.10.1)					(4.10.1)											6
(191)	(191)	(191)						(191)												7
(181)		(181)						(181)												10
(171)	(171)	(171)						(171)								(171)				11
(161)	(161)	(161)		(161)				(161)								(161)				14
(151)	(151)	(151)		(151)				(151)								(151)				15
(292)								(292)								(292)				3
(141)	(141)	(141)		(141)				(141)								(141)				12
(272)		(272)						(272)								(272)				4
(12.37.12)																				1
(131)	(131)	(131)		(131)				(131)								(131)				18
(252)								(252)								(252)				3
(121)	(121)	(121)		(121)				(121)								(121)				16
(111)	(111)	(111)		(111)				(111)								(111)				15
(212)		(212)														(212)				4
(28.3.28)																				1
(101)	(101)	(101)		(101)					(101)							(101)				12

konnten. Dennoch darf das untersuchte Material zur Erkennung der allgemeinen Gesetzmässigkeit wohl als genügend umfangreich bezeichnet werden.

Ein Beispiel einer Zone des Jordanit, in welcher nur Glieder einer primären Reihe beobachtet wurden, ist die Zone  $[(010) (304)]$ , auf welche sich Tab. IV<sup>1)</sup> bezieht. Diese Zone erscheint allerdings seltener ausgebildet, weshalb die Tabelle nur sechs Krystalle umfasst. Wir haben hier sieben Formen mit den Häufigkeitszahlen 5, 6, 3, 5, 4, 5, 5 (im Mittel ca. 5), sowie zwei Formen mit höheren Indices und dementsprechend geringerer Häufigkeit (2). Die relativ geringe Uebereinstimmung der Häufigkeitszahlen bei den ersteren ist wohl auf die zu kleine Zahl der betreffenden Krystalle, von denen Nr. 5 nur mit zwei Formen vertreten ist, zurückzuführen.

Tabelle IV.  
Jordanit: Zone  $[(010) : (301)]$ .

Formen	Nr. der Krystalle						Summe
	1	2	3	4	5	6	
(384)			(384)			(384)	2
(374)			(374)			(374)	2
(364)	(364)	(364)	(364)	(364)		(364)	5
(354)	(354)	(354)	(354)	(354)		(354)	5
(344)	(344)	(344)	(344)			(344)	4
(334)	(334)	(334)	(334)	(334)		(334)	5
(324)	(324)		(324)			(324)	3
(314)	(314)	(314)	(314)	(314)	(314)	(314)	6
(304)	(304)		(304)	(304)	(304)	(304)	5

C. Die in den verschiedenen Zonen des Jordanit auftretenden Formen mit complicirterem, über die tertiäre Reihe hinausgehendem Symbol sind:

$$\begin{aligned}
 (12.49.0) & \text{ 1 mal, vicinal zu } (140) [(12.49.0) : (140) = 0^\circ 28'] \\
 (9.32.0) & \text{ - - - } (270) [(9.32.0) : (270) = 0^\circ 33'] \\
 (7.24.0) & \text{ - - - } (270) [(7.24.0) : (270) = 0^\circ 31'] \\
 (838) & \text{ - - - } (343) [(838) : (343) = 0^\circ 33'] \\
 (12.37.\bar{1}\bar{2}) & \text{ - - - } (13\bar{4}) [(12.37.\bar{1}\bar{2}) : (13\bar{4}) = 0^\circ 44\frac{1}{2}'],
 \end{aligned}$$

ferner: (740), (549), (28.3. $\bar{2}\bar{8}$ ), (414) hier nicht beobachtet (s. S. 643).

2 mal 1 mal 1 mal

Die Symbole dieser neun Formen können aus den Symbolen der direct benachbarten primären Formen (bei den Prismen mit  $h = 2$ ) in folgender Weise erhalten werden:

$$\begin{aligned}
 (12.49.0) &= (290) + 5(280) & (510) &= 2(210) + 3(200) \\
 (9.32.0) &= (280) + 8(270) & (838) &= 3(144) + 5(104)
 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Ueber Kr. 1 und 2 s. Abh. I; Kr. 3 Abh. II (Krystall I); Kr. 4 Abh. III (Krystall II); Kr. 5 und 6 Abh. VI (Solly, Krystall 2 und 3).

$$\begin{aligned}
 (7.24.0) &= 6(270) + (260) & (414) &= (111) + 3(401) \\
 (740) &= (220) + 6(210) & (12.37.12) &= (111) + 11(131) \\
 & & (28.3.28) &= 3(111) + 25(101).
 \end{aligned}$$

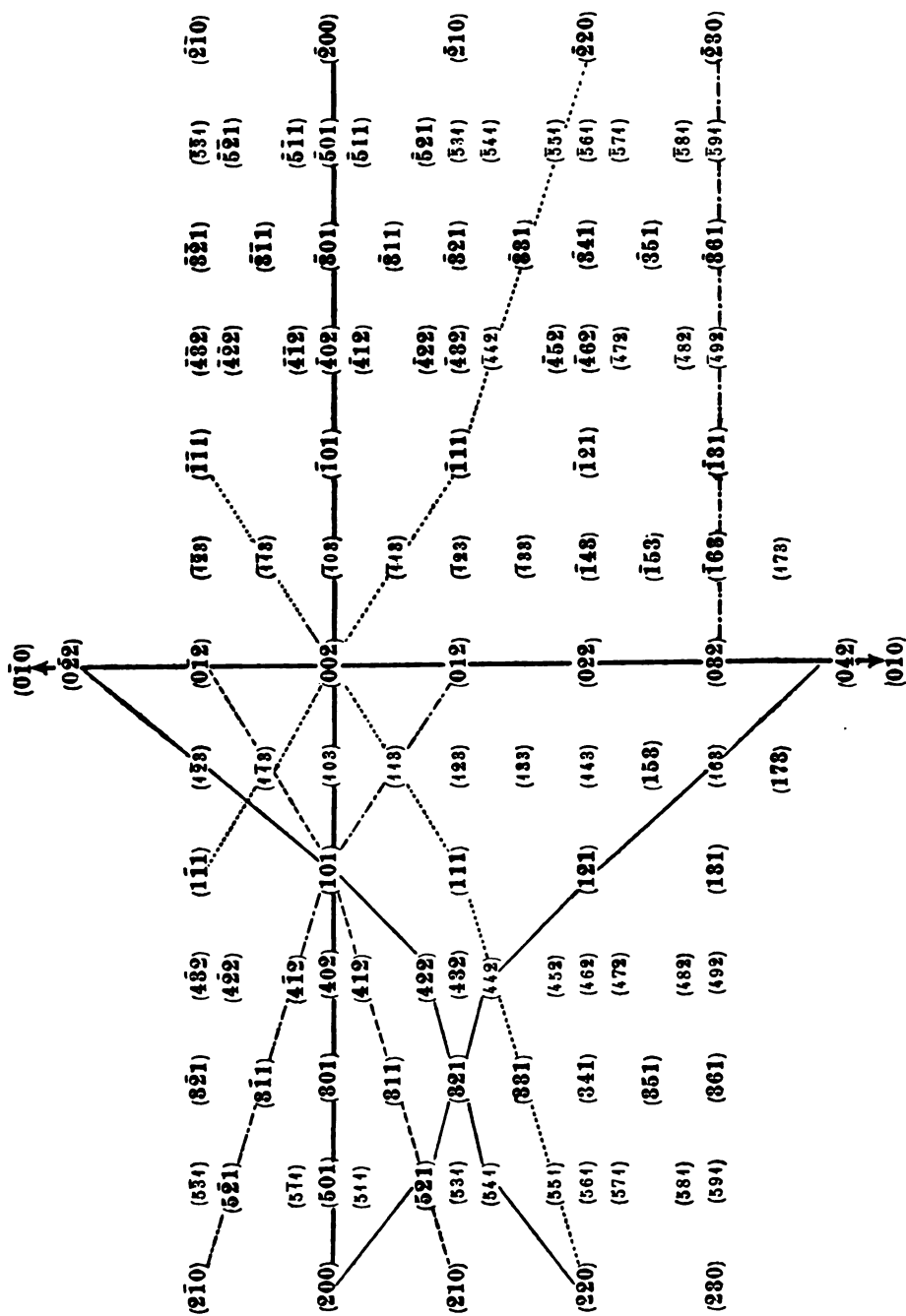
Wir haben hier grössere Coëfficienten, als bei der Ableitung der secundären und tertiären Formen aus denjenigen der primären Reihe (nämlich 1:1 und 2:1 resp. 1:2) anzuwenden sind. Im Allgemeinen wird man sagen können, dass es sich hier um ganz vereinzelt auftretende, meist vicinale Formen handelt, womit auch die betreffenden Häufigkeitszahlen [nur (740) wurde zweimal beobachtet] übereinstimmen.

D. Sämmtliche 12 Zonen des Jordanit, deren Zonenaxen innerhalb des Klinopinakoids liegen, lassen sich, wie schon S. 635 bemerkt wurde, nach dem Vorschlage von Junghann als eine Zonengruppe bezeichnen, wobei (010) die Polfläche der Zonengruppe heisst. Jede Zone der Gruppe enthält eine zu (010) senkrechte Fläche, und die Gesamtheit dieser Flächen bildet natürlich wieder eine Zone, welche man nach Junghann als den Gürtel der Zonengruppe bezeichnen kann. Diese Verhältnisse sind aus Tabelle V zu ersehen, wo die 12 Zonen der Gruppe (010) als verticale Reihen (die Prismenzone zweimal, d. i. zu Anfang und Schluss) erscheinen; die beobachteten Formen sind durch fetten Druck ihres Symbols hervorgehoben.

Die Prismenzone sowie die Zonen [(301) (010)], [(101) (010)] und [(101) (010)] sind nur durch primäre Formen repräsentirt, ebenso sind von der Zone der Klinodomen nur diejenigen Flächen eingetragen, welche nach den gesammten Beobachtungen die primäre Reihe bilden. In dieser letzteren wie in der Prismenzone ist der auf die Axe *c* resp. *a* bezügliche Index allgemein = 2 gesetzt. Auch die aus der Zone [(010) (301)] angeführten Formen sind als primäre zu betrachten. Die übrigen Zonen wurden selten beobachtet, weshalb noch nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte, welche Flächen derselben als primäre aufzufassen sind; doch dürften auch hier in Tab. V die wirklichen primären Formen aufgeführt sein.

Die vertical unter einander stehenden Flächen gehören also stets einer Zone an; nach oben und nach unten laufen alle diese Zonen in (010) resp. (010) aus. Von den durchgehenden horizontalen Reihen ist es aber nur die durch eine stark ausgezogene Linie hervorgehobene, welche eine Zone, den sogen. Gürtel der ganzen Zonengruppe, bildet. Dort ist auch stets ein Symbol durch Addition der gleichstelligen Indices der beiden benachbarten Symbole zu erhalten. Die stark ausgezogene verticale Zonenlinie der Klinodomen theilt die ganze Anordnung in zwei Theile, und in jedem Theile für sich bilden die daselbst horizontal neben einander stehenden Formen eine Zone; jedes Symbol wird durch Addition der gleichstelligen Indices der benachbarten Symbole erhalten.

### Jordanit: Formen- und Zonenübersicht.



Andere Zonen sind zum Theil durch punktirte, gestrichelte, gestrichelt-punktirte oder feine ausgezogene Linien angedeutet. Nur die verticalen Zonen können als frei entwickelte bezeichnet werden. Die anderen Zonen, sowohl die in der Tabelle horizontal, wie auch die schräg resp. zickzackförmig verlaufenden, setzen sich aus Gliedern der verschiedenen verticalen Zonen zusammen. Diese Glieder sind aber, wie die einzelnen verticalen Zonen im Ganzen, von sehr ungleicher Häufigkeit; ein Bau ähnlich demjenigen, wie er sich bei den verticalen Zonen zeigt (namentlich in Bezug auf eine primäre Reihe) ist hier nicht zu erkennen.

### Dufrénoysit.

R. H. Solly zeigte kürzlich, dass der Dufrénoysit  $2PbS.As_2S_3$  nicht, wie G. vom Rath und nach ihm auch ich angenommen hatte, rhombisch, sondern monoklin krystallisirt mit einem Winkel  $\beta = 89^\circ 26\frac{1}{2}'$ . Die Basis (004) nach vom Rath wird zur Symmetrieebene (040), (400) wird zu (004) und (040) zu (400). Die Grundform (444) bleibt unverändert resp. zerfällt in zwei entsprechende Hemipyramiden. Besonders flächenreich sind die Zonen  $[(040) (004)]$  und  $[(040) (400)]$ ; für erstere führt Solly 34 Klinodomen, für die letztere 28 Prismen an. Diese beiden Zonen seien im Folgenden kurz besprochen.

A. Die bis jetzt bekannten Flächen der Zone  $[(040) (004)]$  sind, abgesehen von der stets vorhandenen Form (040) und der gewöhnlich auftretenden (004), ferner mit Ausnahme der drei ersten Glieder der Klinodomenreihe (094), (084) und (0.44.2) sowie der vier letzten (044), (045), (046), (049) — welche Klinodomen mit Ausnahme des viermal gefundenen (044) nur je an einem oder an zwei Krystallen von Solly und mir beobachtet wurden — in Tab. VI hinsichtlich ihres Vorkommens an 40 Krystallen<sup>1)</sup> zusammengestellt. Die Häufigkeitszahlen zeigen deutlich, dass es auch in dieser Zone eine primäre Reihe giebt, gebildet von (012), (022) = (044), (032), (042) = (024), (052) u. s. w., worin mit (072) die Häufigkeit schon bedeutend abnimmt. In diese Reihe gehören auch (0.44.2), (0.46.2) = (084) und (0.48.2) = (094). Zwischen die Glieder der primären Reihe schieben sich solche einer secundären Reihe mit nächstgrösster Häufigkeit ein: (034) = (042) + (022), (054) = (022) + (032), (074) = (032) + (042), (094) = (042) + (052), (0.44.4) = (052) + (062). Hierzu gehört auch (044) = (042) + (002). Auch die tertiäre Reihe ist vertreten und zwar wieder mit im Allgemeinen verminderter Häufigkeit: (056) = (034) +

<sup>1)</sup> Ueber Nr. 4 der betr. Krystalle s. meine Beschreibung diese Zeitschr. 28, 554; Nr. 2 ist ein neuerdings von mir gemessener Doppelkrystall (bestehend aus zwei unregelmässig verwachsenen Krystallen) meiner Sammlung; Nr. 8—9 wurden von Solly beschrieben in dieser Zeitschr. 37, 336 (Kr. I—VII). Nr. 40 befindet sich in hiesiger Universitätsammlung und wurde von mir gemessen (Nr. 2 und 40 noch nicht publicirt).

(022), (086) resp. (043) = (054) + (032), (0.10.6) resp. (053) = (074) + (032), (0.14.6) resp. (073) = (052) + (094); hierhin gehören auch (026) resp. (043) = (044) + (042), (046) = (044) + (002). Damit sind von den 34 Klinodomen 25, also  $\frac{5}{8}$  rangirt; es bleiben noch (0.11.5), (0.15.8), (0.17.10), (035), (045), (049), wovon allerdings (0.11.5), (035), (045) und (049) nur je an einem Krystalle beobachtet wurden, während das relativ häufige Auftreten (4- resp. 3mal) von (0.15.8) und (0.17.10) auffallend erscheint. Vielleicht ist (0.11.5) nur eine zu (094) vicinale Form [(094): (0.11.5) =  $0^\circ 36\frac{1}{2}'$ ], (0.17.10) vicinal zu (074) [(074): (0.17.10) =  $0^\circ 49\frac{1}{2}'$ ]. Immerhin reihen sich die wichtigsten und häufigsten Formen überwiegend in die primäre, secundäre und tertiäre Reihe ein. Da (045) zwischen der secundären Form (044) und der tertiären (046) liegt resp. durch einfache Complication aus letzteren ableitbar ist, ebenso (0.17.10) aus (074) und (0.10.6) [= (053)], sowie (0.11.5) aus (094) und (0.13.6) [noch nicht beobachtet], so könnte man diese drei Formen auch als solche einer quar- tären Reihe auffassen. Es blieben dann nur noch (049), (035) und (0.15.8), deren Symbol man, wie folgt, aus den Symbolen der direct benachbarten primären Flächen ableiten kann:

$$\begin{aligned}(049) &= 7(002) + 2(042); & (035) &= 4(042) + (022); \\ (0.15.8) &= (032) + 3(042).\end{aligned}$$

Tabelle VI.  
Dufrénoysit: Zone [(010):(001)].

Formen	Nr. der Krystalle										Summe
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
(051)								(051)	(151)		2
(092)								(092)	(092)	(092)	3
(041)	(041)	(041)						(041)	(041)	(041)	5
(072)	(072)	(072)						(072)	(072)	(072)	5
(031)	(031)	(031)	(031)					(031)	(031)	(031)	6
(0.11.4)		(0.11.4)	(0.11.4)								2
(052)	(052)	(052)	(052)	(052)				(052)	(052)	(052)	7
(073)									(073)		1
(094)		(094)	(094)	(094)							3
(0.11.5)				(0.11.5)							1
(021)	(021)	(021)	(021)			(021)	(021)	(021)	(021)	(021)	8
(0.15.8)			(0.15.8)			(0.15.8)	(0.15.8)	(0.15.8)			4
(074)	(074)		(074)	(074)		(074)	(074)		(074)		6
(0.17.10)				(0.17.10)		(0.17.10)	(0.17.10)				3
(053)						(053)	(053)	(053)			3
(032)	(032)	(032)	(032)	(032)		(032)	(032)	(032)	(032)	(032)	9
(043)		(043)	(043)						(043)		3
(054)			(054)					(054)	(054)		3
(011)	(011)	(011)	(011)	(011)	(011)	(011)	(011)	(011)	(011)	(011)	10
(056)			(056)					(056)	(056)		3
(034)			(034)		(034)	(034)	(034)	(034)	(034)	(034)	7
(035)				(035)							1
(012)	(012)	(012)	(012)	(012)	(012)	(012)	(012)	(012)	(012)	(012)	10
(013)			(013)					(013)	(013)		3



B. Zone  $[(010) (100)]$ . Fertigt man von den Flächen dieser Zone eine den übrigen entsprechende Tabelle an, wozu allerdings bis jetzt nur acht Krystalle<sup>1)</sup> das Material liefern können, so heben sich darin (210), (110) resp. (220), (230) und (120) resp. (240) durch die grössten Häufigkeitszahlen (4, 6, 8, 7) ab und deuten hierdurch auf das Vorhandensein einer primären Reihe hin; allein die Erscheinung ist doch nicht besonders prägnant, was wohl hauptsächlich auf das noch spärliche Beobachtungsmaterial zurückzuführen ist. Andererseits aber schieben sich zwischen (120) und (110) unverhältnissmässig viele Formen ein; von den 28 Prismen liegen zwischen (120) und (110) nicht weniger als 11, was also mit jenen beiden eine Reihe von 13 Gliedern ausmacht. Diese Reihe zeigt nun einen Bau, welcher einer Normalreihe Goldschmidt's nahe kommt. Wir haben folgende Formen:

(120) (590) (470) (350) (580) (230) (570) (340) (450) (560) (670) (11.12.0) (110)  
und erhalten daraus durch Umformung ( $h' = 2h - k$ ;  $k' = k - h$ ):  
(010) (140) (130) (120) (230) (110) (320) (210) (310) (410) (510) (10.1.0) (100).

Sondern wir hiervon (140), (410), (510) und (10.1.0) mit den Häufigkeitszahlen 1, 2, 2, 1 ab, so erhalten wir (mit untergesetzten Häufigkeitszahlen):

(010)	(130)	(120)	(230)	(110)	(320)	(210)	(310)	(100),
7	3	4	4	8	4	4	2	6

das ist Normalreihe III nach Goldschmidt. Die ausgesonderten Formen (140) und (410) würden der Normalreihe IV angehören, welcher aber dann zur Vollständigkeit noch sechs Glieder fehlen würden. Die Häufigkeitszahlen stimmen nun aber nicht gut damit überein, dass in obiger Reihe (010) und (100), sowie nach diesen (110) die grösste, (120) und (210) die nächstgrösste, endlich (130), (230), (320) und (310) die geringste Häufigkeit zeigen sollten.

Betrachtet man hingegen unter Benutzung der ursprünglichen Symbole die Formen (220) = (110), (230) und (240) = (120) als gleichwerthige Glieder der primären Reihe I =  $(2k0)$ , so erfordern die beiden dazwischen liegenden Glieder der secundären Reihe II  $(450) = (220) + (230)$  und  $(470) = (230) + (240)$  die nächstgrösste Häufigkeit, die dann folgenden der tertiären Reihe III die geringste, und wir erhalten:

I	III	II	III	I	III	II	III	I
(240)	(6.11.0)	(470)	(6.10.0)	(230)	(680)	(450)	(670)	(220)
7	noch nicht beobachtet	3	4	8	4	2	2	6

<sup>1)</sup> Darunter befinden sich Kr. I—VI von Solly (s. l. c.), sowie zwei von mir gemessene (Tab. VI, Nr. 4 und 2).

was wenigstens im allgemeinen besser stimmt (man kann natürlich auch der Axe  $a$  die halbe Länge geben und erhielte dann die Reihe (440) (3.44.0) (270) (3.40.0) (430) (380) (250) (370) (420)). (590) = (40.48.0) 4 mal würde sich noch als Glied einer quartären Reihe zwischen (6.44.0) und (470) einschieben, ebenso (560) = (40.42.0) 2 mal zwischen (450) und (670). Die obige Reihe unterscheidet sich von der vorigen (nach Goldschmidt) dadurch, dass in derselben (6.44.0) und (670) einen Platz finden, während dafür (580) und (570) — in voriger Reihe (230) und (320) — fehlen. Wünschenswerth wäre die Untersuchung einer grösseren Zahl von Krystallen des seltenen Minerals. Man sieht übrigens, dass die Verhältnisse beim Dufrénoysit, namentlich in der Zone [(040) (400)], nicht so durchsichtig und leicht ableitbar sind, wie es beim Jordanit der Fall ist. Die Zonen sind hier nicht so frei und ungestört entwickelt wie bei jenem Mineral. Es ergiebt sich daraus die Nothwendigkeit, einzelne flächenreiche Substanzen speciell zu untersuchen, um dann erst innerhalb der vorhandenen Mannigfaltigkeit allgemein Gültiges abzuleiten.

### Baumhauerit.

Der kürzlich von Solly<sup>1)</sup> beschriebene monokline Baumhauerit  $4PbS \cdot 3As_2S_3$ , an welchem auch ich eine grosse Reihe von Messungen machen konnte, die zum Theil in der citirten Abhandlung mitgetheilt sind, zeichnet sich ganz besonders durch die sehr flächenreiche Orthodomenzone [(400) (004)] aus. In derselben wurden von Solly und mir zusammen — ausser (400) und (004) selbst — 79<sup>2)</sup> Formen gefunden; darunter befinden sich jedoch 22, welche Solly<sup>3)</sup> anführt, ohne die Krystalle, an welchen sie beobachtet wurden, einzeln zu beschreiben. Für eine statistische Uebersicht, wie sie hier aufgestellt werden soll, sind aber nur diejenigen Angaben zu verwenden, in welchen die an jedem einzelnen Krystalle gefundenen Formen verzeichnet werden. Von den in der genannten Zone des Baumhauerit auftretenden negativen Hemidomenen, welche hier nur speciell betrachtet werden sollen, konnten deshalb statt sämtlicher gefundenen 39 nur 33<sup>4)</sup> — dazu die Basis — in die Tabelle VII aufgenommen werden. Die betreffenden Beobachtungen erstrecken sich auf 40 Krystalle<sup>5)</sup>, eine relativ

1) Diese Zeitschr. 87, 321.

2) Darunter drei von mir beobachtet, aber noch nicht publicirt: (44.0.2), (504) (708). 3) l. c. S. 330.

4) (43.0.9) wurde an Stelle des von Solly angenommenen (705) aufgeführt, denn die Berechnung der Neigung zu (400) ergiebt für die erstere Form  $44^{\circ}21\frac{1}{2}'$ , für (705)  $43^{\circ}9'$ . Solly maass aber  $44^{\circ}24\frac{1}{2}'$ .

5) Ueber Kr. 4—6 s. Solly l. c. (Krystall I—VI). Kr. 7 und 8 wurden früher von mir gemessen; die Resultate sind in Solly's Abhandlung mitgetheilt. Kr. 9 und 40 (im hiesigen mineralogischen Institute) wurden kürzlich von mir untersucht, wobei die erwähnten neuen Formen (44.0.2), (504) und (708) gefunden wurden.

kleine Zahl. Doch treten ähnliche Gesetzmässigkeiten, wie sie am Jordanit und Dufrénoyzit gefunden wurden, auch hier hervor. Dies gilt wenigstens insofern, als auch in diesem Zonenstücke eine primäre Reihe erscheint, deren Glieder sich durch besondere und bei nicht zu hohen Indices fast gleiche Häufigkeit auszeichnen. Es sind dies die Formen des allgemeinen Symbols ( $h02$ ); wir finden in Tab. VII:

(002) resp. (004)	8 mal
(102)	8 -
(202) resp. (104)	9 -
(302)	8 -
(402) resp. (204)	9 -
(502)	8 -
(602) resp. (304)	8 -
(702)	7 -

Tabelle VII.  
Baumhauerit: Zone [(100):(001)].

Formen *(neu)	Nr. der Krystalle										Summe
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
(30.0.1)				(30.0.1)							1
(35.0.2)				(35.0.2)							1
(13.0.2)				(13.0.2)							1
(14.0.2)*									(14.0.2)		1
(504)			(504)						(504)		2
(902)			(902)	(902)					(902)		3
(404)				(404)	(404)				(404)		3
(702)		(702)		(702)	(702)	(702)	(702)		(702)	(702)	7
(301)		(304)	(304)	(304)	(304)	(304)		(304)	(304)	(304)	8
(13.0.5)	(13.0.5)	(13.0.5)	(13.0.5)								3
(502)	(502)			(502)	(502)	(502)	(502)	(502)	(502)	(502)	8
(13.0.6)	(13.0.6)		(13.0.6)			(13.0.6)					3
(201)	(204)	(204)	(204)	(204)		(204)	(204)	(204)	(204)	(204)	9
(13.0.7)		(13.0.7)				(13.0.7)					2
(302)		(302)	(302)	(302)		(302)	(302)	(302)	(302)	(302)	8
(13.0.9)	(13.0.9)					(13.0.9)					2
(403)		(403)				(403)					2
(504)*									(504)		1
(706)							(706)		(706)		2
(13.0.12)		(13.0.12)		(13.0.12)		(13.0.12)					3
(101)	(104)	(104)	(104)	(104)		(104)	(104)	(104)	(104)	(104)	9
(708)*									(708)		1
(506)	(506)		(506)			(506)					3
(405)			(405)								1
(304)	(304)		(304)								2
(508)	(508)		(508)							(508)	3
(102)	(102)		(102)	(102)		(102)	(102)	(102)	(102)	(102)	8
(205)	(205)							(205) <sup>2</sup>			2
(403)			(403)	(403)		(403)	(403)			(403)	5
(104)	(104)		(104)			(104)	(104)	(104)		(104)	6
(106)	(106)		(106)	(106)				(106) <sup>2</sup>		(106)	5
(107)											1
(109)			(109)								1
(001)	(004)		(004)	(004)		(004)	(004)	(004)	(004)	(004)	8

Auch Glieder einer secundären, sowie solche einer tertiären Reihe treten auf, doch bemerkt man, dass hier die Entwicklung, was die Häufigkeitszahlen betrifft, eine weit weniger regelmässige ist als beim Jordanit. Wir finden von secundären Formen:  $(104) = (002) + (102)$  6 mal,  $(304) = (102) + (202)$  2 mal,  $(504) = (202) + (302)$  1 mal, während  $(704)$ ,  $(904)$  u. s. w. bis jetzt fehlen; von tertiären:  $(106)$  5 mal,  $(206)$  resp.  $(403)$  5 mal,  $(506)$  3 mal,  $(706)$  2 mal,  $(806)$  resp.  $(403)$  2 mal,  $(13.0.6)$  3 mal. Als Glieder einer quartären Reihe könnten noch aufgefasst werden  $(508)$  zwischen  $(102)$  und  $(406)$  resp.  $(203)$  noch nicht beobachtet,  $(8.0.10)$  resp.  $(405)$  zwischen  $(506)$  und  $(304)$ . Die wenig gute Uebereinstimmung der Häufigkeitszahlen mit dem Range der abgeleiteten Formen, insbesondere in der secundären Reihe, ist wohl zum Theil auf die geringe Zahl der untersuchten Krystalle zurückzuführen, indess ist die Zone auch wohl nicht als eine ganz frei entwickelte anzusprechen. Vielmehr machen sich, wie es scheint, gewisse störende Einflüsse geltend, welche auf die übrige Flächenentwicklung der betreffenden Krystalle zurückzuführen sind, und von welchen nur die primäre Reihe unberührt bleibt.

Die Symbole der übrigen Formen kann man, so wie es auf S. 646—647 beim Jordanit geschehen, ableiten, indem man jedesmal von den benachbarten primären Formen  $(h0l)$  und  $(h'0l')$  ausgeht; man verfährt dann nach der allgemeinen Formel:  $m(h0l) + n(h'0l') = (mh + nh' \cdot 0 \cdot ml + nl')$ . Auch hier kann, wie beim Jordanit, eine zwischen zwei primären Formen liegende Fläche als Resultirende gewisser Multipla der Bildungsenergie jener primären Formen aufgefasst werden.

Wählt man einmal aus der Zone der Hemidomen des Baumhauerit das relativ einfache wenn auch formenreiche Stück von  $(104)$  bis  $(004)$  aus und formt um, so erhält man statt:

$(104) (708) (506) (405) (304) (508) (102) (205) (103) (104) (106) (107) (109) (004)$

jetzt:

$(100) (704) (504) (404) (304) (503) (104) (203) (102) (103) (105) (106) (108) (004)$ .

Trennt man bei  $(104)$  und formt beide Theile um, so resultiren die Reihen:

$(100) (604) (404) (304) (204) (203) (004)$ ,

$(100) (204) (104) (102) (104) (105) (107) (004)$ .

Man sieht, dass sich hier kein Bau der betreffenden Zonenstücke ergibt, welcher sich genauer an eine Normalreihe nach Goldschmidt anschliesst. Am meisten ist dies noch bei der ersten Reihe der Fall, welche man (unter Halbierung der Axe  $a$ ) umformen kann in  $(100) (304) (204) (302) (104) (103) (004)$ .

Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass für den Fall der vollkommensten Entwicklung, der aber wohl nie ganz erreicht wird, das Auftreten der von mir als secundär, tertiär und quartär bezeichneten Flächen zwischen je zwei benachbarten primären Formen dazu führt, dass die ganze ungestörte Zone als eine Kette von Goldschmidt'schen Normalreihen III erscheint, wobei man zunächst die primären Formen z. B. auf das allgemeine Symbol  $(hk0)$  mit stets gleichem  $h$ , etwa  $= 2$ , gebracht hat. Schreibt man nämlich in diesem Falle statt  $(200)$ ,  $(210)$ ,  $(220)$ ,  $(230)$  . . .  $(400)$   $(110)$   $(120)$   $(130)$  . . . , so erhält man z. B. zwischen  $(120)$  und  $(130)$ :

I	IV	III	IV	II	IV	III	IV	I
$(120)$	$(490)$	$(370)$	$(5.12.0)$	$(250)$	$(5.13.0)$	$(380)$	$(4.14.0)$	$(130)$

was nach der Umformung:

$(100)$   $(310)$   $(210)$   $(320)$   $(410)$   $(230)$   $(120)$   $(130)$   $(010)$ ,

d. i. die Goldschmidt'sche Normalreihe III ergibt. Fallen die quartären Formen aus, so würde man natürlich die Normalreihe II erhalten. Ohne Zweifel entspricht ein solcher Bau einer Zone in manchen Fällen, insbesondere beim Jordanit (Tab. I) und Dufrénoysit (Tab. VI), am besten der beobachteten relativen Häufigkeit<sup>1)</sup>. Die Zone des Baumbauerit Tab. VII ist hingegen, wie schon bemerkt, keine so regelmässig entwickelte; bei ihr tritt nur die primäre Reihe deutlich hervor.

Als bemerkenswerthestes Ergebniss der vorstehenden Untersuchung möchte ich die Constatirung der Thatsache bezeichnen, dass in zahlreichen Zonen der drei behandelten Mineralien je eine Reihe von Formen mit arithmetisch wachsenden Indices und — bei nicht zu complicirtem Symbol — fast gleicher Häufigkeitszahl (primäre Reihe) erscheint, aus welcher sich in der oben angegebenen Art, falls sich die Zone als eine ganz oder fast ganz ungestörte erweist, die übrigen Formen der Mehrzahl nach durch einfache oder wiederholte Complication ableiten lassen. Dabei nimmt — wieder für den Fall der ungestörten Entwicklung — die Häufigkeit mit dem steigenden Grade der Complication ab.

<sup>1)</sup> Ginge man hingegen hier von den ursprünglichen Symbolen, welche nicht auf einen gleichen Index (ausser 0) gebracht sind, aus, so erhielte man natürlich zwischen je zwei primären Gliedern eine andere Reihe, deren Häufigkeitszahlen (wie z. B. Tab. I für den Jordanit lehrt) nicht mit dem Gange der Entwicklung der einzelnen Formen übereinstimmen würde.

## XXV. Zur Mechanik des Lösungsprocesses.

Von

V. Goldschmidt in Heidelberg.

(Mit 28 Textfiguren.)

---

Bei Behandlung von Calcitkugeln mit starken Säuren zeigte sich jedesmal folgender Verlauf der Erscheinungen<sup>1)</sup>:

An der Stelle der Hauptknoten der Formenentwicklung  $+1$ ,  $-2$ ,  $0$ ,  $\infty 0$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$  ... bildeten sich stylisirte Grübchen (Aetzfiguren), unter sich verbunden durch Reihen solcher Grübchen, in den Zonen der Formenentwicklung. Es bildete sich auf der Kugel in Form von Grübchen und Reihen solcher das Formensystem des Calcit ab. Eine directe natürliche Kugelprojection. Nicht scharf. Die Grübchen lagen in Gruppen um die Knotenpunkte und ausgestreut längs der Zonenlinien.

Die Reflexe dieser Aetzfiguren folgten den gleichen Zügen, wie die Grübchen selbst und bildeten Knotenpunkte in  $+1$ ,  $-2$ ,  $0$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$ , ... Schärfer als in der Anordnung der Grübchen bildete sich in den Reflexen das Formensystem des Calcit ab, mit seinen Knoten und Zonenzügen.

Die Anordnung der Grübchen, wie der Verlauf ihrer Reflexe lieferten uns die Hauptknoten der Formenentwicklung und deren Zonenverband, zugleich die Rangordnung dieser Knoten. Nehmen wir dazu das Gesetz der Complication, das zwischen den Knoten den Einzelflächen ihren Ort vorzeichnet, so können wir aus einer geätzten Kugel das Formensystem ebensowohl ablesen, wie aus allen beobachteten Calcitformen zusammen.

Beim weiteren Lösen trat nun etwas Unerwartetes ein. Die Grübchen verschwanden. Am Ort der vertieften Linien, in denen sie sich angereicht hatten, bildeten sich scharfe Kanten, die an Stelle der Knoten in scharfe Ecken zusammenliefen. Nun stand das gleiche Formensystem des Calcit zum vierten Mal in neuer Gestalt vor uns. Dies Mal invertirt gegenüber den

---

<sup>1)</sup> Vgl. V. Goldschmidt und Fr. Wright, Neues Jahrb. f. Min. u. s. w. 1903.

Aetzfiguren. Aus Thal war Berg geworden, aus Löcherreihen Kanten, aus Grübchen Ecken.

Die Erscheinung war in hohem Grad überraschend. Es lag zunächst die Vermuthung vor, es sei die Ursache des Umspringens von Minimum in Maximum in veränderten Verhältnissen gelegen; in Verschiedenheit der Säure, Concentration, Temperatur. Aber die Erscheinung wiederholte sich bei jeder Säure und stets in der gleichen Reihenfolge.

Wie war das zu erklären?

**Flächennormalen. Partikelattraction. Cohäsion. Lösungswiderstand.** Dass sich an der Stelle der Hauptknoten Ecken bildeten, an Stelle der Hauptzonen Kanten, war schön und wichtig, aber nicht unerwartet. Nach der Hypothese, die Verf. seiner Entwicklung der Krystallformen zu Grund legte<sup>1)</sup>, die zugleich die Verknüpfung der Partikel<sup>2)</sup> zum Krystallbau erklärte, entsteht jede Fläche senkrecht zu einer Partikelattractionskraft. Die Flächennormale ist danach die Richtung dieser Attractionskraft. Den stärksten, grössten und häufigsten Flächen entsprechen die Hauptattractionskräfte, die Partikel an Partikel heranziehen und festhalten. Danach erscheinen diese flächenbildenden Kräfte zugleich als Cohäsionskräfte. Die relative Intensität dieser Kräfte fand ihren Ausdruck in den Polarelementen, wenn man diese auf die Primärflächen<sup>3)</sup> bezieht, für die abgeleiteten Flächen zeigte das Gesetz der Complication<sup>4)</sup> einen Weg zu deren Bestimmung.

Sind nun diese Kräfte zugleich Cohäsionskräfte, so werden Messungen der Cohäsion dieselben auf einem anderen unabhängigen Weg gewinnen lehren. Ein neuer Weg eröffnet sich uns hier durch die Lösungserscheinungen. Es war zu erwarten, dass die Richtungen der stärksten Partikelattraction (Cohäsion) die Hauptknoten, die Richtungen des grössten Widerstandes gegen das Losreissen beim Lösen, die Richtungen der kleinsten Lösungsgeschwindigkeit seien. Als solche zeigten sie sich, wie erwartet, auf der Kugel und den Lösungskörpern als vortretende Ecken an. Die Maximalebene der Partikelattraction, der Cohäsion, des Lösungswiderstandes, die Zonenebenen durch Kanten im Verlauf der Hauptzonen. Wir sehen in den Lösungskörpern eine schöne Stütze für unsere Gruppe von Hypothesen, die sich allmählich zu einer Theorie erweitert und befestigt.

Wie aber stimmt das mit der gesicherten Beobachtung, dass gerade an Stelle der Hauptknoten und Hauptzonen, der Richtungen der stärksten Partikelattraction, des grössten Lösungswiderstandes, sich zuerst Einbohrungen bilden, Aetzgrübchen; oft von ziemlicher Tiefe. Dass also in dieser Periode an diesen Stellen scheinbar kleinster Lösungswiderstand ist.

Wir wollen eine Erklärung versuchen.

<sup>1)</sup> Vgl. Index d. Krystallf. 1886, 1, 6.

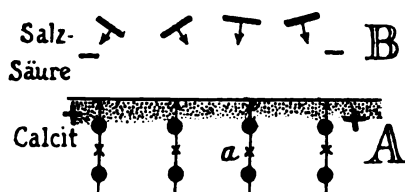
<sup>2)</sup> Vgl. diese Zeitschr. 1897, 29, 38 ff.

<sup>3)</sup> Ebenda 1897, 28, 423 ff.

<sup>4)</sup> Ebenda S. 4 ff.

**Versuch einer Erklärung des Lösungsvorganges.** Betrachten wir zunächst eine Fläche, es sei eine Hauptfläche des Calcit, in Berührung mit gelöster (flüssiger) Salzsäure.

Fig. 1.



Die Calcitheilchen *A* sitzen fest und zwar parallel orientirt mit einer ihrer Hauptattractionskräfte senkrecht zur Fläche<sup>1)</sup>. In der berührenden Flüssigkeit schweben beweglich und drehbar, d. h. mit wechselnder Orientirung die Salzsäuretheilchen<sup>2)</sup>.

Die Salzsäuretheilchen und die Calcitheilchen (sagen wir allgemein die Theilchen *A* und *B*) (Fig. 1) wirken chemisch auf einander. Diese chemische Wirkung ist eine qualitative, d. h. bedingt durch die Eigenart der *A* und *B* bauenden Atome und ihre Anordnung. Als Ursache der Einwirkung setzen wir Kräfte und belegen sie mit Qualität, Intensität (Maass) und Richtung. Maass und Richtung zeigen wir gewohnheitmässig durch Pfeile → an. Die Qualitäten finden ihren Ausdruck in chemischen Erfahrungen vieler Art, die in Symbolen und Beschreibungen des Verhaltens angegeben sind. Z. B.:  $\text{CaCO}_3$  fest und  $\text{HCl}$  in Lösung. Der Chemiker weiss aus Erfahrung,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{ClH}$  wirken unter den gegebenen Verhältnissen in ganz bestimmter Weise verändernd auf einander ein. In den neben einander gestellten Formeln ist ihm die Qualität der Wirkung angedeutet; auch etwas von der Quantität.

Wir wollen uns die Qualitäten, so lange sie nicht näher definirt sind, in ihrem Gegensatz durch die elektrischen Zeichen + — andeuten, so dass + — auf einander wirken, sich anziehen und neutralisiren.

Das festsitzende Calcitheilchen *A* wirkt mit der + Kraft *a* (senkrecht zur Fläche) auf das flüssige, bewegliche Salzsäuretheilchen *B* resp. dessen — Kraft *b*. Die Kraft betrachten wir als anziehende, d. h. als solche, die bewirkt, dass *A* und *B* sich nähern, oder, im Fall *A* festsitzt, dass *B* dem *A* sich nähert; zugleich als orientirende, indem *b* durch *a* in seiner Richtung bestimmt wird. Die festsitzenden Theilchen *A* ziehen die chemisch gegen sie activen *B* zu sich heran.

Anziehung ist eine Kraft, d. h. die gedachte Ursache einer Bewegung, hier der Annäherung von *A* an *B*. Dass solche Anziehung und Annäherung stattfindet, dafür sprechen manche Argumente.

1) Vgl. die oben S. 657 ausgesprochene Hypothese.

2) Ob die  $\text{ClH}$ -Theilchen geschlossen wirken, oder nach der Ansicht der modernen Chemie dissociirt in  $\text{Cl}$  und  $\text{H}$ , davon möge für die nächsten Betrachtungen abgesehen werden. Es sind aber Anzeichen vorhanden, dass gerade die vorliegenden Lösungserscheinungen berufen sind, an der Lösung der Dissociationsfrage mitzuwirken. Wir kommen hierauf an anderer Stelle zurück.



1. Theilchen  $A$  und  $B$  (hier  $ClH$  und  $CaCO_3$ ) treten mit Auswechseln von Bestandtheilen in neue Verbände ( $CaCl_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ). Das kann ohne Annäherung nicht geschehen.

2. Nicht nur so viele  $ClH$ -Theilchen setzen sich um, als eben die Oberfläche des Calcit berühren, alle  $ClH$ -Theilchen der Lösung kommen heran, bis alle freie Säure aufgebraucht, oder aller Calcit umgesetzt ist.

Jedes flüssige active **Salzsäuretheilchen** hat seinen festen Aufbau<sup>1)</sup> und seine Kraftsphäre mit Vorzugsrichtungen<sup>2)</sup>.  $b$  sei eine der Vorzugsrichtungen (Fig. 2). Der Pfeil deute die Intensität an.  $b$  möge von den Kräften in den Vorzugsrichtungen (Primärkräften) die gegenüber  $A$  stärkste sein, die chemische Hauptvorzugsrichtung für den vorliegenden Fall.

$a$  senkrecht zur Fläche (Fig. 1) soll die nach aussen wirkende Hauptanziehung der in der Fläche sitzenden Calcittheilchen sein, selbst wenn sie es bei einem freischwebenden (gelösten)  $CaCO_3$ -Theilchen nicht wäre. Die anderen Vorzugsrichtungen dürften wegen schiefen Austritts und Bindung durch die festsitzenden Nachbarn gar nicht oder nur mit einer Componente wirken und deshalb untergeordnet sein.

Wir haben nun eine Annäherung durch Wirkung von  $a$  auf  $b$  und wollen uns vorstellen (so lange eine bessere Annahme diese nicht verdrängt), die Annäherung geschehe, indem  $a$  und  $b$  sich parallel richten. Das geht vermöge der Beweglichkeit und Drehbarkeit von  $B$  in der Flüssigkeit. Die Richtung  $a$  dagegen ist fest.

Es folgt also Annäherung der activen Flüssigkeitstheilchen gegen die festen in Richtung  $a$ , d. h. senkrecht zur Fläche. Das geschieht gleichzeitig in allen Punkten der Fläche. Indem ein Theilchen  $B$  sich nähert, verdrängt es ein Flüssigkeitstheilchen vor sich und zieht in den verlassenen Raum hinter sich ein anderes nach. Es entsteht eine **Strömung** senkrecht zur Fläche. Die Heftigkeit der Strömung hängt ab von der Natur von  $A$  und  $B$ , von der Fläche, d. h. von der Richtung von  $a$  in Bezug auf das orientirte Theilchen  $A$  und sein Formensystem<sup>3)</sup>, von der Zahl der die Fläche berührenden  $B$ -Theilchen und der Nähe der nachgezogenen, d. h. von der Concentration der Lösung, von der Heftigkeit der Molekularbewegung (Temperatur), vom Widerstand des Lösungsmittels und der Lösungs-

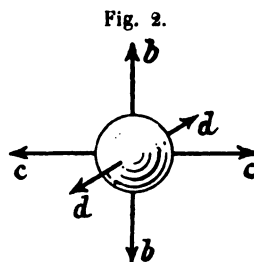


Fig. 2.

1) Wir sehen hier von der Dissociation ab. Mit Rücksicht auf diese tritt eventuell eine Modification des Gesagten ein, die aber das Wesentliche der ganzen Ableitung nicht trifft.

2) Vgl. diese Zeitschr. 1897, 28, 414 flg.

3) Das Formensystem liegt in nuce, d. h. als Fähigkeit vorgebildet, in der einzelnen Partikel. In diesem Sinn kann man von dem Formensystem der Partikel sprechen.

genossen, von der Natur der neugebildeten Producte a. A. Alle diese Momente sind zu studiren, zu berechnen und in Formeln zu bringen. Hier genügt uns, dass ein solcher Strom entsteht.

**Lockern und Wegführen.** Der Lösungsprocess besteht in zwei Vorgängen, einem chemischen und einem mechanischen. Wir wollen sie bezeichnen als Lockern und Wegführen.

**Lockern.** Diesen Vorgang können wir uns folgendermassen vorstellen. Wirkt das flüssige Theilchen *B* chemisch auf das festsitzende *A* ein, so verändert sich dieses. Es entsteht eine neue Partikel *C* oder mehrere, jede umgeben von einer Kraftsphäre und mit Vorzugsrichtungen ausgestattet. Es verschwinden die Kräfte *a* und die anderen, mit denen sich *A* anheftete. Die Kräfte der neugebildeten Theilchen sind nicht mehr gleichartig und gleichgerichtet mit denen der festsitzenden *A*. Es dürfte aber der festeste Verband durch Einrichten gleichartiger Partikelkräfte erhalten werden <sup>1)</sup>. Das neugebildete Theilchen *C* sitzt deshalb nicht mehr so fest wie *A*. Wir sagen, es sei gelockert.

Anm. Wir sprechen von Lösung dann, wenn das neugebildete Theilchen *C* von dem Lösungsmittel in flüssigem Zustand aufgenommen wird. Auch noch, wenn ausser verflüssigten Theilchen *C* noch gasförmige *F* und feste gebildet werden; letztere in untergeordneter Menge und so, dass sie auf dem angegriffenen festen Körper nicht haften bleiben, sondern abfallen. Nur die Lösung ist Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Ist das Product der chemischen Veränderung fest, so sprechen wir nicht von Lösung, sondern von oberflächlicher Veränderung, Umwandlung, Pseudomorphosenbildung.

**Wegführen** der gelockerten Theilchen geschieht durch mehrere Einflüsse:

1. **Diffusion.** Das gelockerte Theilchen ist zum Flüssigkeitstheilchen geworden und diffundirt mit den anderen bis zum Ausgleich in der Zusammensetzung der Flüssigkeit.

2. **Reactionsströmung.** Die herandrängenden angreifenden Theilchen *B* bilden die oben beschriebene Strömung senkrecht zur Fläche und führen das gelockerte Theilchen weg. Ebenso die

3. **Wärmeströmung** entstanden durch die bei der chemischen Action erzeugte Wärme. Sie stösst vom Reactionsort ab (Repulsionsstrom).

Dazu kommt unter Umständen:

4. **Grobe Strömung** des Lösungsmittels gegen den festen Körper durch Bewegen eines der beiden oder beider. Umrühren, Fliessen, Fortrollen u. A. (Lösung in der Bewegung).

5. **Strömung** durch entwickelte aufsteigende Gase oder absinkende flüssige oder feste schwere Producte.

<sup>1)</sup> Vgl. Ueber Verknüpfung der Krystallpartikel, diese Zeitschr. 1897, 29, 38 ff.

**ad 5.** Hiervon wollen wir zunächst absehen, obwohl gerade beim Calcit die Entwicklung der Kohlensäure ihren charakteristischen Einfluss hat. Die Wirkung dieser Einflüsse ist Gegenstand besonderer Untersuchung nach Erledigung des allgemeinen Falles.

**ad 4.** Wir wollen auch hiervon absehen, obwohl wir gerade die Bewegung mit Vortheil anwenden, um den Wirkungen 5 ihre Einseitigkeit zu benehmen und um die Lösung durch Begünstigung der Diffusion zu beschleunigen.

**ad 1.** Diffusion geschieht nach allen Richtungen gleichmässig, abgesehen von den Wirkungen 4 und 5.

**ad 3.** Die durch die Reactionswärme erzeugte Repulsionsströmung dürfte mit der Reactionsströmung der Richtung nach zusammenfallen. Sie ist ja die Differenz der Partikelbewegung vor und nach der Reaction.

**ad 2. Reactionsstrom.** Wir haben als Folge der chemischen Einwirkung einen Strom in der Richtung der Hauptattractionskraft. Dieser besorgt die Zuführung der angreifenden Theilchen und die Wegführung der gelockerten. Ist die angegriffene Fläche eine krystallographische Hauptfläche, so haben wir den Reactionsstrom senkrecht zur Fläche. Es wäre wichtig, diesen Strom experimentell nachzuweisen.

Diese Vorstellung erklärt, wie wir im Folgenden zeigen wollen, die Erscheinungen und löst das obige Paradoxon. Dieselbe Kraft  $a$ , die ein Theilchen  $A$  am anderen festhält, orientirt die zerstörenden Theilchen  $B$ . Sie giebt dem angreifenden Strom die Richtung der Partikelattraction (Cohäsion) senkrecht zur Hauptfläche.  $a$  ist sowohl die Richtung des Angriffs, wie des Widerstandes.

Analogon. Die Gravitation, die in der Richtung nach dem Erdcentrum wirkend die Körner eines Sandhaufens zusammenhält, zieht in der gleichen Richtung den Regen herab, der den Haufen erodirt.

**Chemische und mechanische Attraction.** Bestätigt sich obiger Satz, so haben wir in ihm eine Verknüpfung zwischen mechanischer und chemischer Attraction. Die Kraft  $a$  betrachten wir als eine mechanische (Cohäsion), indem sie die Krystallpartikel zusammenhält. Dieselbe erscheint hier als eine chemische, indem sie nach dem Gesetz der chemischen Affinität aus der Flüssigkeit die activen Theilchen auswählt, orientirt und heranzieht. Die Richtung ist für beide (Cohäsion und Affinität) gleich. Sie ist gegeben durch die Hauptkraftrichtungen (Hauptknoten) der festsitzenden Krystallpartikel. Für die relative Intensität beider besteht zweifellos ein Gesetz, das sich in mechanische Formel bringen lässt. Dies wichtige chemisch-mechanische Gesetz aufzufinden wird unsere Aufgabe sein. Wir wissen nun, wo wir es zu suchen haben. Es giebt eine Unterlage für die Mechanik des Lösungsprocesses.

In den folgenden Betrachtungen wollen wir versuchen, der Mechanik des Lösungsprocesses noch näher zu kommen.

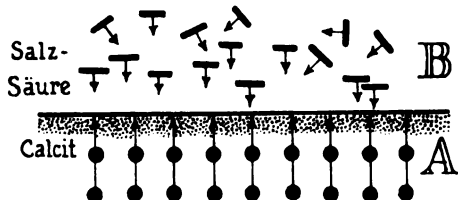
Wir können den Satz auch so fassen: Da die Vorzugsrichtungen der Formenentwicklung (Hauptknoten) Richtungen der mechanischen Attraction (Cohäsion) und zugleich Richtungen der chemischen Attraction (Affinität) sind, so haben wir in den krystallographischen Hauptknoten ein Mittel, die Vorzugsrichtungen der chemischen Affinität zu finden.

Bestätigt sich dieser Satz, so ist durch ihn eine Verknüpfung zwischen Krystallographie und Stereochemie angebahnt <sup>1)</sup>.

Wir nehmen einen speciellen Fall zu näherer Betrachtung:

**Starke Säure auf eine Calcithauptfläche** wirkend, z. B. eine Fläche des Spaltungs-rhomboëders  $p = +4$  behandelt mit achtfach normaler Salzsäure.

Fig. 3.



Nach obigen Betrachtungen liegen die Verhältnisse hier folgendermassen:

Die Salzsäuretheilchen *B* (Fig. 3) werden durch die Calcittheilchen *A* orientirt und strömen parallel gerichtet senkrecht auf die Fläche in deren ganzer Ausdehnung.

Dort werden durch die chemische Action die oberflächlichen Partikel gelockert und durch die nachdrängenden Theilchen des Reactionsstroms weggeführt.

Anm. Die Wirkung der Diffusion ist untergeordnet gegenüber dem Reactionsstrom, die Strömung durch Kohlensäureentwicklung erhält durch Bewegungen der Flüssigkeit alle Richtungen und wird dadurch richtungslos gemacht. In der unmittelbaren Nähe der Oberfläche dürfte sie der Richtung nach mit dem Repulsionsstrom und dem Reactionsstrom zusammenfallen. Um dies Grenzgebiet handelt es sich aber ausschliesslich bei unserer Betrachtung.

**Repulsionsstrom.** Von den übrigen durch die Reaction erzeugten Molekularbewegungen nehmen wir an, dass sie sich von den Calcitpartikeln der Oberfläche nach allen Richtungen ausbreiten; wahrscheinlich mit Vorzug in Richtung *a* (Fig. 4). Dabei heben die seitlichen Stösse einander auf (Fig. 5)

Fig. 4.

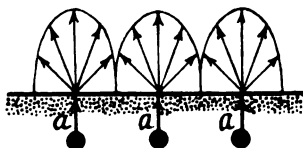
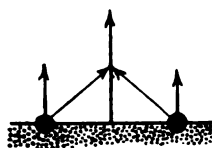


Fig. 5.



<sup>1)</sup> Vgl. Chemisch-mineralogische Betrachtungen, diese Zeitschr. 1889, 17, 23 ff.; 1897, 28, 414; 1899, 32, 65 und vorhergehende.

und es bleibt als resultierende Wirkung ein Stossen senkrecht zur Fläche, dem zufließenden Reaktionsstrom gleich und entgegengesetzt gerichtet. Die entstehende Strömung nennen wir **Repulsionsstrom**.

**Anmerkung.** Ist die angegriffene Fläche keine Hauptfläche, sondern kristallographisch unwichtig, d. h. schief gegen  $a$ , so dürfte die Vorzugsrichtung  $a$  eine Resultante auch parallel der Fläche hervorbringen und im Verein mit dem ebenfalls von  $a$  abhängigen zufließenden Reaktionsstrom ein Abströmen in der Richtung der Fläche (Fig. 6).

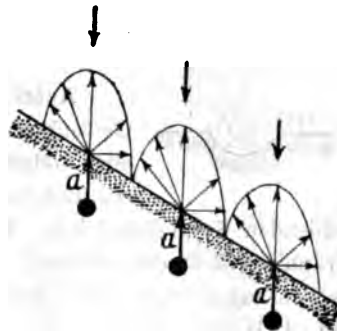


Fig. 6.

**Rückstrom.** Die durch den Reaktionsstrom herangeführten  $B$ -Theilchen machen unter Mitnahme von  $A$ -Theilchen den nachströmenden  $B$ -Theilchen Platz.

Es entsteht ein Rückstrom im Kampf mit dem Zustrom. In unserem Fall, wo Zustrom und Rückstrom beide senkrecht zur Fläche gerichtet sind, bleibt beiden nichts übrig, als sich in parallele und entgegengesetzt gerichtete Einzelströmchen aufzulösen.  $S$  und  $S'$  (Fig. 7). Deren Gruppierung hängt ab von Zufälligkeiten der Fläche, die ja keine mathematische ist und von anderen Zufälligkeiten.

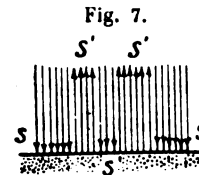


Fig. 7.

**Anm. 1.** Nur in unmittelbarer Nähe der Fläche  $F$  sind die Ströme als parallel und senkrecht zu  $F$  anzunehmen. Aber nur dies Wirkungsgebiet interessiert uns hier.

**Anm. 2.** Nur in einiger Entfernung von der Kante, wir sagen, nur im Innern der Fläche sind die Strömchen parallel. Am Rand (in der Nähe einer Kante) wir sagen: im Randgebiet der Fläche erfolgt anderes Abströmen und dadurch anderes Zufließen, welches auch die Gestalt der Fläche sei. Die Wirkung im Randgebiet wollen wir dann besonders betrachten. Hier untersuchen wir zunächst nur die Wirkung auf das innere Gebiet einer genügend ausgedehnten Fläche.

**Wirbel. Entstehung von Grübchen.** An jeder Grenze zwischen einem zuströmenden Bündel  $S$  und einem abströmenden  $S'$  entsteht ein Wirbel  $W$  (Fig. 8), der den Uebergang von  $S$  in  $S'$  vermittelt. An dieser Stelle  $W$  findet das Wegführen der gelockerten Theilchen statt. Bei  $S$  werden die Theilchen an den Krystall gedrückt, bei  $S'$  sind sie gespannt, können aber ohne Nachströmen nicht fort. Bei  $W$  dagegen bohrt sich ein Grübchen ein (Fig. 9). Die Fläche bedeckt sich mit Grübchen, ungleich vertheilt, ungleich tief je nach Ort und Breite der Bündel  $SS'$ .

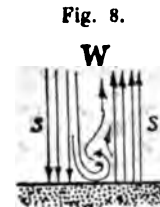
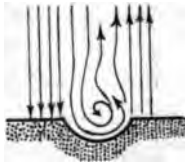


Fig. 8.

**Vertiefung der Grübchen.** Ist ein Grübchen eingebohrt, so ist der

Ort des Wirbels, der zunächst beliebig war, vorgezeichnet. Das Grübchen vertieft sich bis zu einer gewissen Grenze.

Fig. 9.



**Analoge.** Analoge, gröbere Fälle sind uns wohl bekannt. Wüstensteine, Meteoriten, Ausbrennungen von Geschützrohren, Riesentöpfe u. a. In allen diesen Fällen entstehen bohrende Wirbel und als deren Product rundliche Grübchen.

**Aetzfiguren, Aetzgrübchen, Stylisirung der Grübchen.** Die Grübchen nennen wir Aetzgrübchen oder Aetzfiguren. Ihre Art hängt ausser von der Art der Bohrung ab von den Partikelkräften der die Fläche bildenden Krystalltheilchen. Durch diese erhalten sie bestimmte krystallographisch definirbare Gestalt. Sie sind mit krummen Flächen facetirt, wir wollen sagen stylisirt. Wir können danach die Aetzgrübchen bezeichnen als stylisirte Bohrungen.

Ueber die Art der Stylisirung wurde S. 273 gesprochen. Ueber die Reflexe der Aetzfiguren und deren Beziehung zum Formensystem der Krystallart siehe S. 276. Für die Entstehung der Bohrungen war ich die Erklärung schuldig geblieben. Sie ist hier versucht worden.

**Seitliche Strömung. Schraubenförmige Bohrung.** Der Wirbel findet bei demselben Grübchen nicht in einer Ebene statt; auch nicht nur in einem Drehungssinn. Es sind mancherlei Modificationen möglich. Sie mögen schematisch in folgenden Figuren (Fig. 10—14) angedeutet werden:

Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.

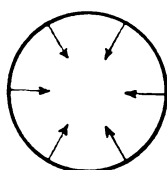


Fig. 13.

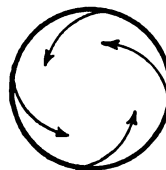
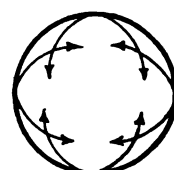
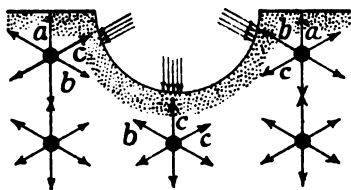


Fig. 14.



Der allgemeine Fall ist ein schraubenförmiges Einbohren (Fig. 13), ja es können Schraubungen in ungleichem Sinn einander durchdringen (Fig. 14).

Fig. 15.

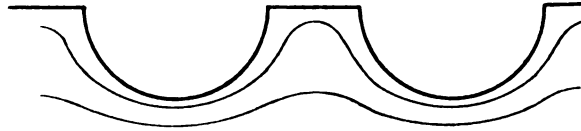


**Grenze der Vertiefung.** Sobald die Grübchen gebohrt sind, ist die Fläche keine Ebene mehr. Im Grübchen wird der Strom complicirter, modificirt in verschiedener Weise je nach Richtung und Intensität der anderen Partikelkräfte, z. B. *b* und *c* (Fig. 15) der Randtheilchen. Wird das Loch tief, so ist der Rückstrom gehemmt, dadurch die Abfuhr des Materials, die Zufuhr des Lösungsmittels.

Die Lösung im Grübchen wird langsamer als auf der Fläche. Damit erreicht die Vertiefung ihre Grenze.

**Abtragen der Ränder.** Dagegen sind die Ränder des Grübchens nun stärkerer Abtragung ausgesetzt. Wir haben bei ihnen die Erscheinungen der Randabtragung.

Fig. 46.



**Rundung der Kanten. Verflachen der Grübchen (Fig. 46).** Bei fortgesetztem Lösen runden sich die Kanten, die Grübchen verflachen sich und laufen schliesslich in eine unebene Fläche zusammen, gewölbt, wellig, mit schüsselförmigen Vertiefungen und Abflussrinnen. Der ursprüngliche Conflict zwischen Zu- und Abstrom hat sich gelöst durch Herstellung eines den Verhältnissen entsprechenden Gleichgewichtszustandes. Die angegriffene Fläche ist keine Ebene mehr. Der Reactionsstrom ist nicht mehr einheitlich parallel, der Rückstrom nicht mehr senkrecht zur Fläche, es entfällt der Conflict zwischen Reactionsstrom und Abstrom, der zu den Wirbeln und Bohrungen führte.

**Analog** ist das geologische Verhalten einer Landschaft zum erodirenden Regenwasser mit den Unebenheiten, Abflussgerinnen, Bächen und Flüssen. Zuerst Conflicte mit Wasserfällen, Wirbeln und Bohrungen, dann Hingleiten auf sanft gerundeter Unterlage in vorgezeichneten Bahnen.

**Secundäre Grübchen.** Bei geänderter Art des Angriffs sind Zustrom, Abstrom und Form nicht mehr im Gleichgewicht. Es entstehen neue Conflicte mit Wirbeln und Bohrungen, kleine secundäre Grübchen in den schüsselförmig erweiterten älteren Vertiefungen. Secundäre Grübchen.

Das Analoge finden wir bei Wüstensteinen und Meteoriten<sup>1)</sup>.

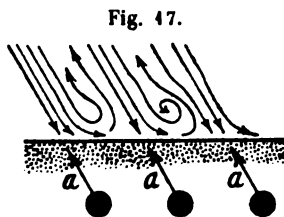
**Erosionsformen bei Flüssigkeiten.** Gewisse Aehnlichkeiten zeigt die Gestalt der Wellen beim Aufblasen des Windes. Frischer Wind kräuselt die Fläche. Durch den Conflict von Zu- und Abstrom bohren sich Wirbel ein und zeichnen ihre Wirkung in der Gestalt der Wellen ab. Bläst der Wind länger im gleichen Sinn, so bilden sich lange flache Wellenberge und Thäler. Der Conflict hat sich zu einem sanften Abfliessen gelöst. Neuer oder anders gerichteter Wind erzeugt neuen Conflict mit neuen Wirbeln und bohrt neue Grübchen, neue Erosionsfiguren in die alten grossen und flachen Wellenberge. So ist die Analogie der Gestalt der Wellenberge und Thäler im windbewegten Meer mit den erodirten Gebirgen nicht ganz zufällig.

Die Analogie ist freilich eine unvollkommene. Der wesentliche Unterschied liegt in der Beweglichkeit des Wassers in seiner ganzen Masse gegenüber der Unbeweglichkeit der festen Körper. Die Aehnlichkeit wird um so grösser, je stärker der Conflict an der Oberfläche, je zäher die Flüssigkeit und je heftiger das Aufblasen, so dass die Massenbewegung zurücktritt gegen die oberflächliche Bearbeitung. So beim Aufblasen

<sup>1)</sup> Vergl. Min.-petr. Mitth. 1894, 14, 3.

eines starken Luftstroms auf einen zähen Schmelzfluss oder zähen Brei. Tritt während des Gestaltens der Oberfläche durch das Aufblasen Erstarren ein, so fixiren sich die Erosionsgestalten der Flüssigkeit und zeigen ihre Analogie mit den Erosionsgestalten der festen Körper.

**Aetzung auf Nebenflächen.** Stylisirte Aetzgrübchen (Aetzfiguren) bilden sich vorzugsweise auf den Hauptflächen. Dieser Erfahrungssatz lässt sich folgendermassen begründen:

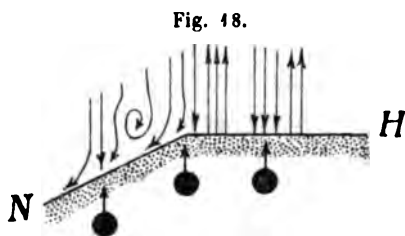


Nebenflächen sind solche Flächen, die nicht senkrecht stehen auf einer der Hauptpartikelkräfte der Krystalltheilchen  $A$ . Es steht die der Flächennormale nächste Partikelkraft schief zur Fläche, z. B.  $a$  in Fig. 47. Sie giebt dem Reaktionsstrom die Richtung (parallel  $a$ ). Durch das schiefe Auftreffen vermindert sich der Conflict zwischen Zustrom und Abstrom.

Es findet ein Abfliessen in der Richtung der Fläche statt. Bohrungen bilden sich nicht oder schwach. Daher kommt es, dass gut ausgebildete Aetzgrübchen sich vorzugsweise auf den Hauptflächen bilden. Ja es ist sogar dies ein Kennzeichen für die Hauptflächen. Dagegen bilden sich auf den Nebenflächen häufig sogenannte Aetzhügel. Von diesen soll weiter unten die Rede sein.

**Randbildungen.** Wir wollen zwei Fälle unterscheiden:

1. Bildungen an der Kante zwischen einer Hauptfläche  $H$  und einer Nebenfläche  $N$ .
2. Bildungen an der Kante zwischen zwei Hauptflächen  $H_1$  und  $H_2$ .



**ad 1.** An der Kante zwischen  $H$  und  $N$  haben wir Abfliessen über  $N$  hin (Fig. 48). Der abfliessende Strom nimmt die Kante weg und rundet sie. Zugleich macht er Rinnen senkrecht zur Kante  $HN$ .

**ad 2.** Es entstehen an der Kante Wirbel und ein Abfliessen in der Richtung der Dominante  $D$  zwischen  $H_1$  und  $H_2$ . Oefters Bildung von Facetten  $ee$  in Zone  $H_1 H_2$ , die die Kante zuspitzen (Fig. 49).

**Kantenbohrungen.** Die Dominante  $D$  ist als erste Abgeleitete aus  $H_1 H_2$  selbst oft eine wichtige Attractionskraft, so dass sich ausser dem abfliessenden Strom in Richtung  $D$  zugleich ein zufließender Strom in  $D$  bildet, sobald durch Rundung der Kante ein Flächenstück nahezu senkrecht zu  $D$  entstanden ist. In solchen Fällen beobachten wir manchmal Bohrungen auf den Kanten nach vorhergegangener Rundung (Fig. 20).



Ob sich an einer Kante Rundung nach aussen bildet oder Einbohrung, hängt ab vom Verlauf der Wirbel an der Kante. Sie können einbohrend oder zuschärfend wirken. Dabei zeigen sich Abflussrinnen senkrecht zur Kante.

Fig. 19.

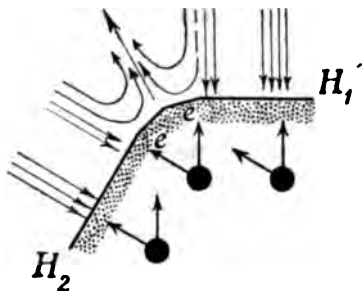
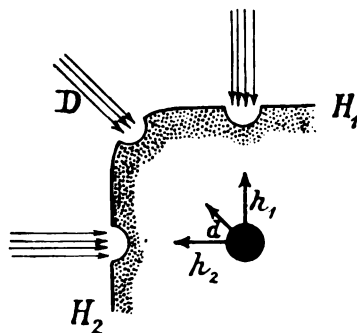


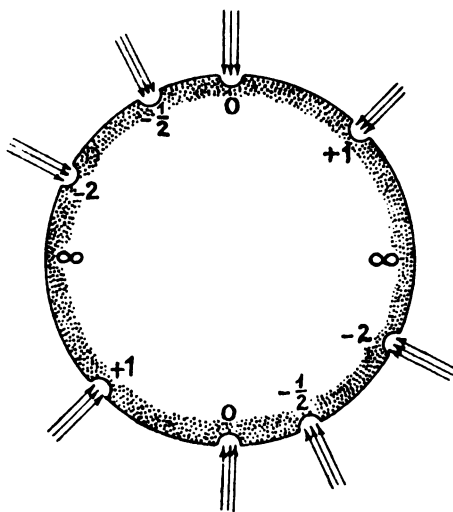
Fig. 20.



**Unregelmässige Abflusswege. Rinnen. Cascaden.** Unregelmässigkeiten im Krystallbau (Risse, Einschlüsse, Hohlräume), ebenso Unebenheiten der angegriffenen Fläche beeinflussen die Abflusswege und dadurch die Gestalt des angelösten Körpers. So ordnen sich die Grübchen gern in Reihen nach Spaltrissen und bilden da Cascaden, Rinnen, bevorzugte Abflusswege. Die Abflussrinnen vertiefen sich, wie ein Bach sich eingräbt. Der durch solche Unregelmässigkeiten beeinflusste Abflussstrom beeinflusst seinerseits den Zustrom und damit Richtung und Art des Angriffs. Rinnen, Kanäle, Randbildungen sind stylisirt, unter Umständen zeigen sie secundäre Grübchen.

Sind mehrere Krystalle verwachsen, so beeinflussen sie an der Grenze gegenseitig den Lösungsstrom. So bilden sich gern Rinnen in der Fuge zwischen zwei Krystallen.

Fig. 21.



**Lösung einer Calcitkugel durch concentrirte Säure.** Betrachten wir einen Schnitt durch den grössten Kreis (Zonenkreis) der Kugel, in dem die Hauptpunkte  $+1$ ,  $0$ ,  $-\frac{1}{2}$ ,  $-2$  sitzen (Fig. 21) beim Angriff durch starke Säure.

Ein Stück Kugelfläche in der Umgebung des Knotenpunktes kann als Ebene angesehen werden. In diesem Gebiet geschieht das, was wir oben für eine ebene Hauptfläche beschrieben haben. Der Reactionsstrom trifft in diesem

Gebiet senkrecht auf die Fläche, in der Richtung nach dem Mittelpunkt der Kugel. Es entstehen an dieser Stelle rückströmende Bündel in gleicher und

entgegengesetzter Richtung und damit bohrende Wirbel, durch sie bilden sich Aetzgrübchen in den Hauptknoten und deren Umgebung.

Die Ebene durch die Hauptknoten ist Hauptzonenebene. Als solche ist sie Ebene stärkster Attraction; mit den Hauptknoten als *Maximis* (Vorzugsrichtungen) und somit Ebene des Reactionsstroms. In ihr und ihrer Umgebung finden wir daher, wie in den Hauptknoten, nur schwächer, die bohrenden Wirbel und die Aetzgrübchen.

Das Abfließen findet in den Zwischenrichtungen statt, dort trifft der Reactionsstrom schief auf die Oberfläche der Kugel.

Die Stromrichtung in den Hauptknoten dürfte etwa die in Fig. 22 schematisch dargestellte sein.

Fig. 22.

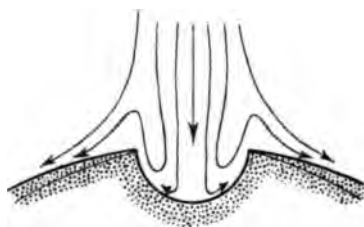


Fig. 23.



Geht die Lösung weiter, so werden die Ränder des Grübchens weggeführt. Der Böschungswinkel wird steiler. Es entsteht im Hauptknoten eine Erhöhung mit einem Grübchen in der Mitte. Allmählich werden die Grübchen von der Seite her ganz aufgezehrt, bis an ihrer Stelle im Hauptknoten eine Spitze übrigbleibt (Fig. 23).

Die Gestalt des abgeböschten Grübchens im Knotenpunkt ist zu vergleichen mit der eines Kraters. Auch beim Abtragen eines Kraters durch Erosion bleibt an Stelle des Kessels eine Spitze.

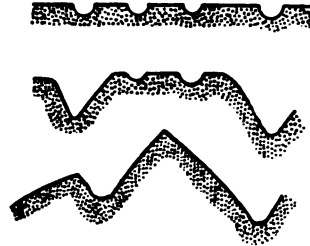
**Grate mit Rinnen. Scharfe Grate (Kanten) in den Hauptzonen.** Wir sahen, dass in den Hauptzonen Reihen von Grübchen entstehen. Das Abfließen findet aber nicht im Verlauf dieser Reihen statt, sondern senkrecht dazu. Die Stromrichtung dürfte im Schnitt senkrecht zur Reihe schematisch die in Fig. 22 dargestellte sein. Da die Hauptzonen Linien grössten Widerstandes sind, so findet im Gebiet zwischen ihnen stärkeres Abtragen statt. An Stelle der Hauptzonen entstehen erhöhte Kämme mit einer Reihe von Aetzgrübchen auf dem Grat des Kammes. Je steiler die Böschung wird, je leichter der Abfluss, um so mehr verschwinden die Bohrungen. Die Grübchen werden durch die seitlichen Abtragungen resorbiert. Es entstehen an Stelle der Zonenlinien scharfe Kanten, in den Knotenpunkten zu scharfkan-tigen Ecken zusammenlaufend.

Analogon. Solche Grate und Spitzen des grössten Widerstandes sind uns wohlbekannt. Sie geben unseren Gebirgen die Gestalt und wir bauen sie künstlich

als Hausdächer und Thurmspitzen dem Regen entgegen. In allen diesen Fällen ist die Richtung des Angriffs zugleich die Richtung des grössten Widerstandes. Die Richtungen des grössten Widerstandes bleiben Angriffsrichtungen, auch wenn die Calcitkugel im Lösungsmittel fortrollt, denn sie trägt die Richtungen in sich und theilt sie der Umgebung mit. So zieht die Gravitation den Regen zur Erdoberfläche herab in der Richtung nach deren Schwerpunkt, wie auch die Erde im Weltraum sich fortbewegt.

Fällt der Regen auf eine ebene Fläche herab, so entstehen Bohrungen, Tümpel und Landseen, bis Abflussgerinne sich gebildet haben. Diese führen Regen und Schutt ab. Die ebene Fläche (Hochebene) wird immer schmaler, bis ein Grat, ein Gebirgskamm oder eine Bergspitze übrig bleibt. Es ist die Gleichgewichtsform, das Gebilde des grössten Widerstandes. Nachdem das Gebirge diese Gestalt angenommen hat, behält es sie im Wesentlichen bei, indem es niedriger wird (Fig. 24).

Fig. 24.



Wir haben also drei Stadien der Kugellösung:

1. Bohrung von Aetzgrübchen in Knoten- und Hauptzonen (Aetzfigurenstadium).
2. Bildung von Graten mit Aetzgrübchen auf dem Kamm (Zwischenstadium).
3. Bildung von scharfen Kanten im Verlauf der Zonen (Lösungskörperstadium).

Die zuerst gebildeten **Lösungskörper** ändern bei fortgesetzter Lösung ihre Gestalt; indem die Ecken wandern, sich erhöhen oder verflachen, die Kanten ihnen folgen. Endlich erreicht der Lösungskörper eine von Ecken, Kanten und krummen Flächen begrenzte Gestalt, die sich beim Weiterlösen geometrisch ähnlich bleibt. Wir nennen sie den **Endkörper** und betrachten sie als die Gleichgewichtsform für die waltenden Verhältnisse. Vermuthlich ist der Endkörper die Form des grössten Widerstandes, der langsamsten Lösung für die waltenden Verhältnisse anzusehen. Diese Annahme bedarf noch der Prüfung.

Wir finden in dem interessanten Zwischenstadium die Abflussrichtung angedeutet durch zarte Streifung, gebildet durch Aetzhügel im Fallen der Büschung, senkrecht zur Zonenlinie (Kante) und auf den Feldern in der Nähe der Kanten des Lösungskörpers.

Ist der Abfluss geregelt, im Wesentlichen senkrecht zum Streichen der Kante, so hören die bohrenden Wirbel auf, alle Oberflächentheile werden nun von dem Reactionsstrom schief getroffen, mit Ausnahme der Ecken und Kanten, die sich wie scharfe oder spitze Dächer als Richtungen des grössten Widerstandes dem Angriff entgegenstellen.

Beim Auftreffen senkrecht zu einer Kante theilt sich der Reactionsstrom

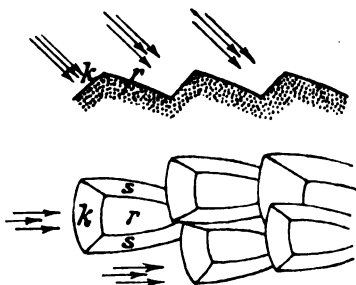
und fließt zu beiden Seiten ab. Indem er von beiden Seiten der Kante Theilchen wegführt, hält er die Kante scharf.

**Abflachen und Verschwinden der Kanten und Ecken.** Die Steilheit der Kanten- und Eckenböschung hängt ab von dem Verhältniss des seitlich Abgetragenen zu dem auf der Kante Abgetragenen. Dies Verhältniss ist abhängig von allen Factoren, die den Lösungsprocess beeinflussen, von Concentration, Temperatur, Stromrichtung u. A. Es sind da quantitativ alle Uebergänge möglich. Wird an der Kante oder Ecke mehr abgetragen, als in den Nachbargebieten, so verschwindet die Kante und die Nachbarfelder fließen in eins zusammen. Wir beobachten solche Fälle selbst bei fortgesetztem Behandeln mit dem gleichen Lösungsmittel. Ja es ist denkbar, dass an Stelle der vortretenden Kanten versenkte entstehen. Solche wurden bisher nicht beobachtet (abgesehen von den Reihen der Aetzgrübchen), doch würde ich mich nicht wundern, sie gelegentlich anzutreffen<sup>1)</sup>. Auch bei wachsenden Krystallen beobachtet man manchmal vertiefte Kanten, z. B. beim Granat.

**Verschärfen der Kanten, hohle Felder.** Andererseits fand sich ein Lösungskörper<sup>2)</sup> aus Calcit mit starker Salzsäure, bei dem die Felder nicht nach aussen gewölbt, sondern fast eben waren; ja manche derselben nach innen gewölbt (hohl). Solche Lösungskörper mit verschärften Kanten und ebenen bis hohlen Flächen machen noch mehr als die anderen den Eindruck von gewachsenen Krystallen. Trotzdem sind sie, wie die anderen Lösungskörper, deren Polarformen.

**Aetzhügel** sind durch Aetzung erzeugte Erhöhungen auf den geätzten Flächen, und zwar eine besondere Art. Jede dieser kleinen Erhöhungen ist stylisirt durch die Krystallisationskräfte, ebenso, wie die Aetzgrübchen.

Fig. 23.



Sie sind von gerundeten Flächen begrenzt, deren Reflex den Zonen der Flächenentwicklung folgt.

Die Aetzhügel erscheinen wie die Köpfe von kleinen Krystallen, die, zur geätzten Fläche geneigt, dachziegelförmig (schuppenförmig) einander überragend auf der Fläche hervortreten. Man kann an den einzelnen Aetzhügeln schematisch unterscheiden (Fig. 25):

- $k$  = Kopf (Steilabfall),
- $r$  = Rücken (Abflachen),
- $s$  = Seiten (Seitenwände).

<sup>1)</sup> Vielleicht sind hierher die unten S. 672 beschriebenen Rinnen zu rechnen.

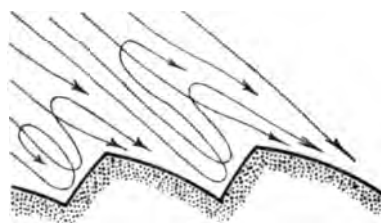
<sup>2)</sup> Vgl. V. Goldschmidt und Fr. E. Wright, Ueber Lösungskörper. N. Jahrb. f. Min. u. s. w. 1903.

Es fragt sich: Wie ist die Entstehung dieser Gebilde zu erklären? Wir erklärten den Lösungsprocess als mechanische Wegführung der durch chemischen Einfluss gelockerter Flächen durch den Reaktionsstrom. Ist diese Auffassung richtig, so haben wir auch die Bildung der Aetzhügel aus ihr zu erklären.

Wir betrachten die Hügel als Produkte eines schief auftreffenden Stromes.

Bei schiefem Auftreffen eines scharfen Reaktionsstroms entstehen bohrende Wirbel vor den Köpfen und Abfließen über den Rücken der Aetzhügel (Fig. 26). Zwischen den Hügeln drängt sich der abfließende Strom durch und schleift die Seiten der Hügel ab, bis ihn ein neuer Wirbel am Kopf des nächsten Hügels hemmt. Die Hügel sind, wie die Grübchen, stylisirt durch die krystallbauenden Partikelkräfte.

Fig. 26.



Zwischen den Aetzgrübchen und Aetzhügeln ist ein principieller Unterschied in Bezug auf Ort und Art der Bildung.

Aetzgrübchen bilden sich auf der Kugel nur im Anfangsstadium des Lösungsprocesses, und zwar in der Umgebung der Hauptknoten und Hauptzonen, da, wo der Reaktionsstrom senkrecht auftrifft.

Aetzhügel dagegen bilden sich im späteren Verlauf der Lösung in den Feldern zwischen den Kanten des Lösungskörpers, da, wo die Reaction schief, aber kräftig auftrifft.

Da, wo der Strom flach gleitend über die Oberfläche des Lösungskörpers hingeht, entsteht keins von beiden Gebilden, vielmehr gerundete glatte Flächen.

Ist unsere Hypothese richtig, so haben wir in den Aetzhügeln ein Mittel, die Richtung des Lösungsstroms zu erkennen, dessen Lauf zu verfolgen.

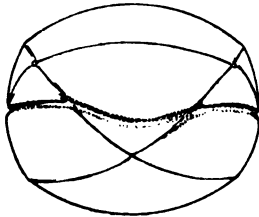
**Analoge.** Fließt Wasser über eine geneigte Sand- oder Thonfläche herab, so bilden sich Erhöhungen, die gegen den Strom orientirt sind, so zwar, dass die Erhöhungen ihre Köpfe dem Strom entgegenstellen, die Seiten und der Rücken in der Richtung des abfließenden Stromes verlaufen.

Dünen bilden sich durch schiefes Auftreffen eines Luftstroms auf eine Fläche trockenen Sandes am Meeresstrand, wie in der Sandwüste. Es bilden sich Sandhügel analoger Gestalt mit den Aetzhügeln, nur nicht krystallonomisch stylisirt. Wie die Dünen wandern, so dürften auch die Aetzhügel wandern.

Aehnliche Gebilde sind auch die Sandbänke auf dem Boden der Flüsse. Ueberhaupt finden sich Analogien in Menge im Gebiet der Erosionserscheinungen.

**Aequatorrinnen.** Manche Lösungsmittel lieferten Lösungskörper mit einer merkwürdigen, tief eingeschnittenen Rinne im ungefähren Verlauf des Aequators, aber von der Gestalt nicht eines Kreises, sondern einer Wellenlinie, die sich bei den Punkten  $\varphi = -2$  am meisten vom Aequator entfernt, in den Punkten  $\alpha = \infty 0$  denselben schneidet.

Fig. 27.

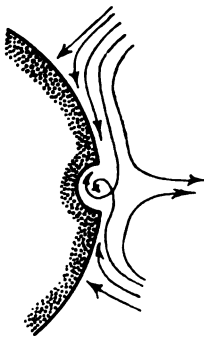


Solche Aequatorrinnen zeigten die Lösungskörper des Calcit mit Essigsäure, Citronensäure und Weinsäure.

Wie in Fig. 27 dargestellt, durchschneidet die Rinne die Zonenlinie (Kante)  $\varphi \cdot \varphi$ , ohne sie abzulenken.

Die Erklärung der Erscheinung dürfte folgende sein: auf der oberen, wie der unteren Krystallhälfte entsteht aus den verschiedenen Einzelströmungen ein Gesamtstrom nach dem Aequator hin.

Fig. 28.



Der Nordstrom und der Südstrom stossen in der Nähe des Aequators auf einander. Ist nun die Richtung und Intensität der beiden Ströme derart, dass an der Grenze beider nach innen, d. h. nach dem Innern der Kugel hin gerichtete Wirbel entstehen, so bohren diese die beschriebene Rinne ein.

Die Rinne bezeichnet unter dieser Annahme die Stelle des Zusammentreffens von Nord- und Südstrom. Sie bezeichnet die Grenze zwischen dem nördlichen und dem südlichen Stromgebiet. Diese Grenze fällt nicht mit dem Aequator zusammen, ist vielmehr durch die dem Aequator benachbarten Hauptknoten  $\varphi$  abgelenkt und schneidet den Aequator in den sechs Punkten  $\alpha = \infty 0$ .

**Analogon.** Eine grosse Aehnlichkeit haben die Luftströmungen und auch die Wasserströmungen auf den beiden Hemisphären der Erde mit ihrem Stromgürtel in der Nähe des Aequators. Ob wohl auch der Aequatorialstrom eine Rinne im Meeresboden um den Gürtel der Erde eingräbt?

**Parallelrinnen.** Beim Lösungskörper aus einer Calcitkugel mit Citronensäure wurde neben der Aequatorrinne noch in der nördlichen, wie in der südlichen Kugelhälfte je eine Rinne beobachtet, die nahezu parallel der Aequatorrinne verlaufen und nicht so tief sind. Sie haben ungefähr den Verlauf eines Parallelkreises, sind aber, wie die Aequatorrinne Wellenlinien. Ihre Entstehung dürfte ebenfalls zu erklären sein durch bohrende Wirbel an der Grenze zweier Stromgebiete.

Alle diese neuartigen Erscheinungen bedürfen eines eingehenden Studiums. Zunächst erfordern sie eine Ergänzung und Erweiterung durch entsprechende Untersuchungen an anderen Krystallarten, mit anderen Lösungsmitteln und unter anderen Verhältnissen. Diese Untersuchungen eröffnen ein weites, schönes Gebiet. Sie dürften Schritt für Schritt neue und überraschende Thatsachen zu Tage fördern.

Bestätigt sich die oben durchgeführte Deutung der Erscheinungen, so haben wir in ihr die Unterlage zu einer **Mechanik des Lösungsprocesses**.

---

## XXVI. Auszüge.

1. F. W. Clarke und G. Steiger (in Washington, D. C.): Die Einwirkung von Chlorammonium auf gewisse Silicate (Am. Journ. Sc. 1902 (4), 18, 27—38. — Zeitschr. f. anorg. Chem. 1902, 29, 338—352).

Die Verff. theilen weitere Resultate ihrer Versuche über die Einwirkung von Salmiak auf gewisse Silicate beim Erhitzen mit (siehe diese Zeitschr. 84, 405; 86, 62 und 65).

Stilbit, fast weiss, von Wasson's Bluff, Nova Scotia, ergab bei der Analyse:

$SiO_2$	55,44	$H_2O$ bei 100°	3,60
$Al_2O_3$	16,85	- 180°	6,46
$Fe_2O_3$	0,18	- 250°	3,80
$MgO$	0,05	- 350°	2,10
$CaO$	7,78	beginn. Rothgluth	2,95
$Na_2O$	1,23	volle -	0,06
$H_2O$	19,01	vor dem Gebläse	0,04
	100,51		19,01

Durch Kochen mit Natriumcarbonat gingen 1,37%  $SiO_2$  in Lösung; nach dem Glühen wurden nur 1,03% erhalten. Wäre das Mineral ein Metasilicat  $H_4CaAl_2Si_8O_{18} + 4H_2O$ , so müsste ein Drittel der  $SiO_2$  frei geworden sein; die Formel eines Metasilicates ist daher für den Stilbit nicht wahrscheinlich. Zwei Proben, mit Salmiak geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und getrocknet, ergaben:

	A.	B.
$SiO_2$	60,80	60,67
$Al_2O_3$	18,36	18,25
$CaO$	1,86	1,46
$Na_2O$	0,08	0,15
$NH_3$	5,12	5,13
$H_2O$	12,96	13,91
$Cl$	1,31	1,04
	100,49	100,61
minus O	0,29	0,23
	100,20	100,38

In B. wurden 1,52% lösliche Kieselsäure gefunden, nach dem Glühen gingen nur 1,62% in Lösung, woraus ersichtlich, dass das Ammoniumderivat von derselben Natur ist wie der ursprüngliche Stilbit, also ein Ammonium-Stilbit gebildet wurde.



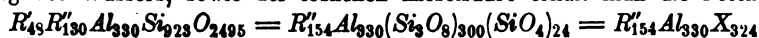
Vernachlässigt man das Wasser und die 1,37% lösliche  $\text{SiO}_2$  im Stilbit, so ergeben die Analysen die Formel  $\text{Na}_{40}\text{Ca}_{140}\text{Al}_{332}\text{Si}_{901}\text{O}_{2460}$ . Dies entspricht einer Mischung von Ortho- und Trisilicat, in welchem  $\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{SiO}_4 = 286 : 41$  ist; bezeichnet man diese Säureradiale zusammen mit  $X$ , so wird der allgemeine Ausdruck  $\text{Na}_{40}\text{Ca}_{140}\text{Al}_{332}\text{X}_{329} = \text{R}'_{160}\text{Al}_{332}\text{X}_{329}$ , was angenähert  $= \text{R}'\text{Al}_2\text{X}_2$  ist. Da die  $\text{SiO}_4$ -Gruppe ungefähr den Natriumatomen entspricht, so ist der Stilbit wahrscheinlich eine Mischung von  $\text{NaAlSiO}_4$  und  $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_8)_2$  im Verhältniss von 1 : 7. Stilbit ist also wesentlich ein wasserhaltiger Calcium-Albit, gemengt mit wechselnden Mengen von entsprechenden Na- und Ca-Orthosilicat.

Ähnliche Beziehungen ergibt das Ammoniumderivat. Unter Nichtberücksichtigung des Wassers, der löslichen  $\text{SiO}_2$  und des Chlors in B. ergibt die Analyse die Formel  $(\text{NH}_4)_{301}\text{Na}_4\text{Ca}_{26}\text{Al}_{358}\text{O}_{2684} = \text{R}'_{357}\text{Al}_{358}(\text{Si}_2\text{O}_8)_{314}(\text{SiO}_4)_{43} = \text{R}'_{357}\text{Al}_{358}\text{X}_{359} = 1 : 1 : 1$ . Das Ammoniumderivat ist daher eine Verbindung derselben Art wie der ursprüngliche Stilbit, mit demselben Verhältniss 1 : 7 zwischen der Ortho- und Trisilicatgruppe.

Heulandit. Die Analyse eines rein weissen Heulandites vom Berufjord, Island, und seines Ammoniumderivates ergab:

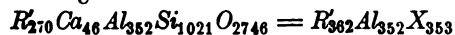
	Heulandit:	Ammoniumsalz:
$\text{SiO}_2$	57,10	61,24
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,82	18,00
$\text{MgO}$	0,07	—
$\text{CaO}$	6,95	2,56
$\text{SrO}$	0,46	—
$\text{Na}_2\text{O}$	1,25	} 0,60
$\text{K}_2\text{O}$	0,42	
$\text{NH}_3$	—	4,42
$\text{H}_2\text{O}$ bei $100^\circ$	3,64	} 13,63
$\text{H}_2\text{O}$ über $100^\circ$	13,00	
	99,68	100,45

Nach dem Kochen mit Natriumcarbonat lieferte das Mineral 1,73% löslicher  $\text{SiO}_2$ ; nach dem Glühen wurden nur noch 1,14% gelöst, eine Metasilicatformel ist daher für den Heulandit unwahrscheinlich. Unter Vernachlässigung des Wassers, sowie der löslichen Kieselsäure erhält man die Formel:



oder nahezu 1 : 2 : 2 wie beim Stilbit.

Das Ammoniumsalz giebt die Verhältnisse:



oder angenähert 1 : 1 : 1. Die Zusammensetzung entspricht also sehr nahe einem Trisilicate.

Chabasit. Fleischrothe Krystalle von Wasson's Bluff, Nova Scotia, ergaben:

		Wasserverlust:
$\text{SiO}_2$	50,78	bei $100^\circ$ 5,22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,18	- $180^\circ$ 5,70
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,40	- $250^\circ$ 3,92
$\text{MgO}$	0,04	- $350^\circ$ 2,36
$\text{CaO}$	7,84	niedrige Rothgluth 4,51
$\text{Na}_2\text{O}$	1,28	volle - 0,13
$\text{K}_2\text{O}$	0,73	vor dem Gebläse 0,01
$\text{H}_2\text{O}$	21,85	
	100,10	21,85

Nach dem Kochen mit Natriumcarbonat 0,86% lösliche  $\text{SiO}_2$ , nach dem Glühen 0,53%, eine Metasilicatformel in Folge dessen nicht wahrscheinlich.

Zwei Proben des Ammoniumsalzes wurden dargestellt und analysirt:

	A.	B.
$\text{SiO}_2$	55,88	56,09
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19,15	19,49
$\text{CaO}$	2,25	2,01
$\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})$	0,35	0,24
$\text{NH}_3$	4,64	4,83
$\text{H}_2\text{O}$	16,57	16,01
$\text{Cl}$	0,95	1,35
	<hr/>	<hr/>
	99,79	100,02
minus O	0,21	0,30
	<hr/>	<hr/>
	99,58	99,72

In B. wurden 1,50% lösliche Kieselsäure gefunden, nach dem Glühen waren nur 1,12% löslich.

Die Verhältnisse für Chabasit, unter Vernachlässigung von Wasser und 0,86% löslicher Kieselsäure, werden:

$$\begin{aligned} R_{38} \text{Ca}_{141} \text{Al}_{340} \text{Si}_{332} \text{O}_{2344} &= \text{Ca}_{170} \text{Al}_{340} (\text{Si}_3\text{O}_8)_{246} (\text{SiO}_4)_{94} \\ &= \text{Ca}_{170} \text{Al}_{340} \text{X}_{340} = 1 : 2 : 2. \end{aligned}$$

Gleicherweise werden die Verhältnisse für B. erhalten zu:

$$(\text{NH}_4)_{284} \text{Na}_6 \text{Ca}_{35} \text{Al}_{382} (\text{Si}_3\text{O}_8)_{266} (\text{SiO}_4)_{112} = R_{382} \text{Al}_{382} \text{X}_{378} = 1 : 1 : 1 \text{ appr.}$$

Chabasit und sein Ammoniumderivat sind daher Mischungen von Ortho- und Trisilicat.

Thomsonit, dicht, faserig, von Table Mountain bei Golden in Colorado ergab:

$\text{SiO}_2$	41,13	Wasserverlust:	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29,58	bei 100°	1,01
$\text{CaO}$	11,25	- 180°	1,44
$\text{Na}_2\text{O}$	5,31	- 250°	1,05
$\text{H}_2\text{O}$	13,13	- 350°	3,90
	<hr/>	niedrige Rothgluth	5,65
	100,40	vor dem Gebläse	0,08
			<hr/>
			13,13

Lösliche Kieselsäure vor dem Glühen 0,45%, nach dem Glühen 0,68%. Die Analyse des Ammoniumderivates ergab:

	A.	B.
$\text{SiO}_2$	42,41	42,65
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30,50	31,34
$\text{CaO}$	10,00	9,23
$\text{Na}_2\text{O}$	2,63	2,48
$\text{NH}_3$	2,45	2,67
$\text{H}_2\text{O}$	11,96	11,81
	<hr/>	<hr/>
	99,95	100,18

A lieferte 1,80% lösliche Kieselsäure.

Während Stilbit, Heulandit und Chabasit wesentlich Trisilicate sind, ist Thomsonit wesentlich ein Orthosilicat.

Vernachlässigt man in den Analysen das Wasser und die lösliche Kieselsäure, so wird das Molekularverhältniss:



Die Verhältnisse beim Ammoniumderivate A werden:



Ilvaït. Das Mineral findet sich in schwarzen Massen oder rauen Krystallen, eingewachsen in Quarz oder Calcit und begleitet von Granat und Tremoliti auf der Golconda-Mine, South Mountain, Owyhee Co., Idaho. Spec. Gew. bei 31° C. = 4,059. Die Analyse des Minerals durch W. F. Hillebrand und jene des Rückstandes durch G. Steiger ergab:

	Ilvaït:	Rückstand:
SiO <sub>2</sub>	29,16	43,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	40,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,40	
FeO	29,14	
MnO	5,15	8,75
CaO	13,02	0,85
MgO	0,15	2,25
Na <sub>2</sub> O	0,08	nicht best.
NH <sub>3</sub>	—	—
H <sub>2</sub> O bei 105°	0,15	0,88
H <sub>2</sub> O über 105°	2,64	nicht best.
Cl	—	—
	<hr/> 100,44	<hr/> 95,82

In dem ausgelaugten Rückstande wurden 21,37% lösliche Kieselsäure gefunden, welche während der Einwirkung des Salmiaks auf den Ilvaït in Freiheit gesetzt wurden.

Riebeckit. Dieses Mineral, vom St. Peter's Dome in der Nähe des Pike's Peak, Colorado, von König ursprünglich als Arfvedsonit bezeichnet, wurde ebenso behandelt. Die Analyse des ausgelaugten Rückstandes und des in HCl löslichen Antheils, verglichen mit König's Originalanalyse ergab:

Riebeckit (König):	Rückstand:	Lösl. Theil:
SiO <sub>2</sub>	49,83	67,54
TiO <sub>2</sub>	1,43	—
ZrO <sub>2</sub>	0,75	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,87	21,28
FeO	18,86	15,74
MnO	1,75	4,94
MgO	0,41	0,64
CaO	—	—
Na <sub>2</sub> O	8,33	Spur
K <sub>2</sub> O	1,44	—
NH <sub>3</sub>	—	—
H <sub>2</sub> O	0,20	1,04
Cl	—	—
	<hr/> 97,87	<hr/> 99,30

Das Mineral wird nur leicht angegriffen, wenn es mit starker  $HCl$  gekocht wird, woraus die starke Einwirkung des  $NH_4Cl$  deutlich hervorgeht.

Aegirin von Magnet Cove, Arkansas. Derselbe enthält etwas Ferrihydroxyd als Verunreinigung. Mit  $NH_4Cl$  wurden nur sehr geringe Veränderungen erreicht. Die Analyse des Mineralen A und des ausgewaschenen Rückstandes B ergab:

	A.		B.
$SiO_2$	50,45		51,83
$Al_2O_3$	2,76	}	25,24
$Fe_2O_3$	23,42		
$FeO$	5,26		
$MnO$	0,10		—
$MgO$	1,48		1,58
$CaO$	5,92		5,74
$Na_2O$	9,84	}	9,07
$K_2O$	0,24		
$NH_3$	—		
$H_2O$ bei $100^\circ$	0,15	}	0,90
$H_2O$ über $100^\circ$	0,40		
	100,02		100,34

Der Rückstand enthält 4,42% lösliche Kieselsäure.

Wie die Analysen ersehen lassen, werden die drei Eisensilicate Ilvaït, Riebeckit und Aegirin sehr verschieden von Salmiak angegriffen, Ilvaït sehr stark, Riebeckit mässig und Aegirin schwach. Der Aegirin ist das beständigste und daher das häufigste derselben. Seine Zusammensetzung ist schwankend, und die Schwankungen hängen ab von der relativen Menge der beiden Silicatmoleküle  $FeNaSi_2O_6$  und  $R''SiO_3$ .

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die bereits von Schneider (diese Zeitschr. 18, 390) untersuchten Mineralien: Serpentin, Leuchtenbergit und Phlogopit.

Serpentin von Newburyport, Mass., wurde nur mässig von  $NH_4Cl$  angegriffen. Beim Auslaugen gingen 0,18%  $SiO_2$  und 5,23%  $MgO$  in Lösung.

Die Analyse des ausgelaugten Rückstandes, im Vergleiche mit der Originalanalyse des Mineralen, ist:

	Serpentin (Schneider):	Rückstand:
$SiO_2$	41,47	45,42
$Fe_2O_3$ }	1,73	0,88
$Al_2O_3$ }		
$MgO$	41,70	39,54
$FeO$	0,09	—
$NH_3$	—	0,09
$H_2O$	15,06	14,01
	100,05	99,94

Der ausgewaschene Rückstand enthält 1,06% lösliche Kieselsäure.

Leuchtenbergit von Slatoust, Ural. Beim Auslaugen der Salmiakschmelze gingen in Lösung: 0,19%  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ , 2,10%  $MgO$  und 2,03%  $CaO$ . Die Theilanalyse des ausgelaugten Rückstandes im Vergleiche zu Schneider's Analyse des ursprünglichen Mineralen ist wie nachstehend.

	Leuchtenbergit:	Rückstand:
$\text{SiO}_2$	32,27	32,82
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,05	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,26	—
$\text{FeO}$	0,28	—
$\text{MgO}$	29,75	—
$\text{CaO}$	6,21	4,67
$\text{NH}_3$	—	0,25
$\text{H}_2\text{O}$	11,47	12,11
	<hr/> 100,29	

Die zersetzte Menge ist demnach sehr gering.

Phlogopit von Burgess, Canada. Es trat nur eine sehr geringe Umsetzung ein.

	Phlogopit (Schneider):	Rückstand:
$\text{SiO}_2$	39,66	45,03
$\text{TiO}_2$	0,56	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,00	15,07
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,27	
$\text{FeO}$	0,20	
$\text{BaO}$	0,62	—
$\text{MgO}$	26,49	24,94
$\text{Na}_2\text{O}$	0,60	0,94
$\text{K}_2\text{O}$	9,97	8,69
$\text{NH}_3$	—	0,21
$\text{H}_2\text{O}$	2,99	5,01
$\text{F}$	2,24	—
	<hr/> 100,60	<hr/> 99,89
minus O	0,94	
	<hr/> 99,66	

Der Rückstand lieferte nach dem Kochen mit Natriumcarbonat 0,40% lösliche Kieselsäure.

Ref.: A. S. Eakle.

2. H. W. Turner (in San Francisco): Notizen über ungewöhnliche Mineralien aus den Pacific-Staaten (Am. Journ. Sc. 4902 (4), 18, 343—346).

**Pyromorphit.** Ein Gang goldhaltigen Quarzes in Granodiorit im Mosquito Gulch, ungefähr 6 Meilen nordöstlich von Placerville, Cal., enthält neben Galenit Krusten von Pyromorphit, welche die Risse und Fugen überziehen.

**Monazit.** Dieses Mineral wurde in reichlicher Menge aufgefunden von W. Lindgren im Idaho Basin, 25 Meilen nordöstlich von Boise City, Idaho. Es bildet einen gelben Sand, der dem umgebenden Granit entstammt.

**Apatit.** Ein Gneiss vom Cañon der nördlichen Gabelung des Beaver River in Californien enthält folgende Bestandtheile: Plagioklas, Amphibol, Pyrrhotin, Titanit, Magnetit, Zirkon und Apatit. Letzterer enthält nach Hillebrand nur Spuren von Chlor und kein Fluor und scheint deswegen weder ein *Cl*- noch ein *F*-Apatit zu sein.

**Vivianit.** In kleinen Nadelchen in Gesellschaft von Asphalt von der Bree Ranch in Los Angeles County, Cal.

Chloropal. Adern von gelbgrünem Chloropal finden sich in einer licht gefärbten sauren Lava von den Palmetto Mountains, Esmeralda County, Nevada.

Eine Analyse von G. Steiger gab:

Unlös. (minus $\text{SiO}_2$ lösl. in $\text{Na}_2\text{CO}_3$ nach Behandl. mit $\text{HCl}$ )	51,5
$\text{SiO}_2$ (lösl. nach Behandl. mit $\text{HCl}$ )	19,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (lösl. in $\text{HCl}$ )	13,5
$\text{CaO}$ - - -	3,4
$\text{MgO}$ - - -	0,5
Alkalien	keine
$\text{H}_2\text{O}$ aus der Differenz	9,5
$\text{CO}_2$ berechnet aus $\text{CaO}$	2,6
	<hr/> 100,0

Lässt man die Verunreinigung mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  und unlöslichem Material ausser Acht, so berechnet sich die Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$  lösl. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  44,8,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  31,8,  $\text{MgO}$  4,2,  $\text{H}_2\text{O}$  22,2; Summe 100. Dies stimmt mit Chloropal.

Diopsid. Eine Partialanalyse eines Pyroxens aus Serpentin von den Palmetto Mts. im Esmeralda County, Nev., ergab nach G. Steiger:  $\text{SiO}_2$  46,04,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,21,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,24,  $\text{MgO}$  16,98,  $\text{CaO}$  25,23, was sehr nahe auf Diopsid stimmt.

Vesuvian. Das Mineral findet sich am Contact von Granit und Kalkstein im nordöstlichen Theile des Silver Peak-Vierecks. Begleiter sind Granat und Quarz. Die Analyse ergab nach G. Steiger:  $\text{SiO}_2$  36,80,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17,53,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,27,  $\text{FeO}$  1,56,  $\text{MgO}$  1,23,  $\text{CaO}$  35,00,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  0,13,  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100° 0,10,  $\text{H}_2\text{O}$  über 100° 1,56,  $\text{TiO}_2$  0,66,  $\text{CO}_2$  0,65,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,07,  $\text{SO}_3$  —,  $\text{Cl}$  —,  $\text{F}$  0,88,  $\text{MnO}$  0,48,  $\text{BaO}$  —, minus  $\text{O}$  0,36; Summe 99,56.

Jarosit (siehe diese Zeitschr. 36, 545).

Gersdorffit und Genthit. Etwa drei Meilen von Candelaria, Nevada, findet sich ein Nickelerzlager, das aus einem Sulfarsenid von Nickel, vielleicht Gersdorffit, besteht, begleitet von grünem Genthit.

Ref.: A. S. Eakle.

**8. T. L. Watson** (in Granville, Ohio): **Vorkommen von Uranophan in Georgia** (Am. Journ. Sc. 1902 (4), 13, 464—466).

Das Mineral findet sich in Form dünner Krusten an den Kluftflächen von Granit bei Stone Mountain, Georgia, 16 Meilen östlich von Atlanta. Farbe schwefel- bis limonengelb, innig gemengt mit Hyalit. Eine Analyse mit 0,1310 g Substanz ergab R. L. Packard:  $\text{SiO}_2$  18,55,  $\text{U}(\text{UO}_4)_2$  47,18,  $(\text{UO}_2)_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  4,95,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,33,  $\text{CaO}$  6,64,  $\text{MgO}$  1,98,  $\text{H}_2\text{O}$  Glühverlust 13,28; Summe 98,91. Eine zweite Analyse mit 0,2660 g Substanz ergab  $\text{U}(\text{UO}_4)_2 = 61,28\%$ , entsprechend 60,14%  $\text{UO}_3$ , und 6,01  $\text{CaO}$ .

Benutzt man aus Analyse I die Zahlen für  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und aus Analyse II jene für  $\text{UO}_3$  und  $\text{CaO}$  und lässt die übrigen Bestandtheile unberücksichtigt, so erhält man für die Zusammensetzung folgende Werthe:

		Ber. auf 100%	Mol.-Verh.:
$\text{CaO}$	6,01	6,14	0,109 = 1
$\text{UO}_3$	60,14	61,37	0,213 1,95
$\text{SiO}_2$	18,55	18,93	0,315 2,88
$\text{H}_2\text{O}$	13,28	13,56	0,753 6,90
	<hr/> 97,98	<hr/> 100,00	

Diese entsprechen der Formel:  $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ , welche ein Molekül  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mehr enthält, als die Formel des Uranophan verlangt, nämlich  $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Diese Abweichung wird wahrscheinlich auf beigemengten Hyalit zurückzuführen sein, von dem das Mineral nicht vollständig getrennt werden konnte.

Ref.: A. S. Eakle.

**4. J. M. Davison** (in Rochester, N. Y.): **Innere Structur des Cliftonits** (Ebenda 467—468).

Cubooktaëdrische Cliftonitkrystalle fanden sich in Troilitknollen der Smithville-Meteoriten, mit einem Durchmesser von 0,13—0,23 mm. Schnitte parallel den Würfelflächen zeigen innen ein Quadrat entsprechend den Oktaëderflächen, welches bis zu einer gewissen Grösse zunimmt und dann bei weiterem Schleifen abnimmt. Diese innere Structur bestätigt die Ansicht, dass der Cliftonit keine Pseudomorphose nach Pyrit ist. Einige wenige durchsichtige Partikel, muthmasslich Diamant, wurden mit dem Cliftonit aufgefunden.

Ref.: A. S. Eakle.

**5. W. E. Hidden** (in Cowee Valley, N. C.): **Korund-Zwillinge** (Ebenda 474).

Graue und rothe Korundkrystalle, nach der Basis verzwillingt, finden sich in geringen Mengen auf der »In situ« Mine, Coler Fork des Cowee Creek, Macon Co., N. C. Sie zeigen die Formen  $c\{0001\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $n\{22\bar{1}3\}$ , und  $a\{11\bar{2}0\}$ . Charakteristisch ist der einspringende Winkel, den die Flächen von  $n\{22\bar{1}3\}$  auf den Prismenflächen  $a\{11\bar{2}0\}$  bilden.

Ref.: A. S. Eakle.

**6. H. B. Cornwall** (in Princeton, N. J.): **Vorkommen von Greenockit auf Calcit von Joplin, Missouri** (Ebenda 1902 14 (4), 7—8).

Verf. stellte Versuche an mit der gelben Greenockitkruste auf den Calcitkrystallen von Joplin, um zu ermitteln, wie viel Cadmiumsulfid diese Krusten enthalten. Eine Bestimmung an 0,0014 g Substanz ergab 23,07% Cadmium = 29,66 CdS.

Ref.: A. S. Eakle.

**7. G. Steiger** (in Washington, D. C.): **Vorläufige Notiz über Silber-Chabasit und Silber-Analcim** (Ebenda 31—32).

Ammonium-Chabasit (s. S. 676) wurde im geschlossenen Rohre mit dem fünffachen Gewichte Silbernitrat während vier Stunden auf 250° C. erhitzt. Der trockene Rückstand gab nach dem Auslaugen mit Wasser  $\text{Ag}_2\text{O}$  25,06%. Eine andere Portion mit 10% Silbernitratlösung ergab  $\text{Ag}_2\text{O}$  17,20%. Die Resultate zeigen, dass das Ammoniak schliesslich zum Theil durch Silber ersetzt wird.

Drei Proben Analcim wurden wie folgt behandelt:

- A) natürlicher Analcim im offenen Rohre mit trockenem Silbernitrat während 4 Stunden auf 400° C.;
- B) natürlicher Analcim im geschlossenen Rohre mit trockenem Silbernitrat während 4 Stunden auf 250° C.;
- C) Ammoniumanalcim (s. diese Zeitschr. 34, 105) im geschlossenen Rohre mit trockenem Silbernitrat während 4 Stunden auf 250° C.

Die Analysen der drei Rückstände nach dem Auswaschen mit Wasser sind in den Columnen A., B. und C. gegeben. Unter D. ist die theoretische Zusammensetzung der Verbindung  $Ag_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$ .

In Lösung gegangen:

	A.	B.	C.	D.
$Na_2O$ (auf Analcim ber.)	13,13	12,57	0,60	—
Trockener Rückstand:				
$SiO_2$	41,31	40,08	42,69	39,35
$Al_2O_3$	16,44	16,29	18,22	16,72
$Ag_2O$	37,45	36,91	32,04	38,03
$Na_2O$	0,85	0,81	0,68	—
$H_2O$	4,29	5,86	6,08	5,90
$NH_3$	—	—	0,69	—
Nitrate	keine	keine	keine	—
	100,34	99,95	100,37	100,00

Ref.: A. S. Eakle.

**8. B. K. Emerson** (in Amherst, Mass.): **Notiz über Korund und graphithaltigen Hessonit von Barkhamsted, Connecticut** (Am. Journ. Sc. 1902 (4), 14, 234—236).

Korund und Granat finden sich in einem körnigen Glimmerschiefer, welcher ein grosses Areal in der Umgegend von Barkhamsted bedeckt. Der Schiefer enthält sehr reichlich Granatkrystalle, begleitet von dunkelrothbraunen, bis 1 Zoll langen und 2 Zoll breiten Staurolithkrystallen. Fibrolithischer Gneiss ist ebenfalls sehr häufig.

Der Granat findet sich in dodekaëdrischen, bis 2 Zoll grossen Krystallen, und sein Aussehen deutet darauf hin, dass er in Kalk eingewachsen war, welcher fortgeführt worden ist. Die Krystalle sind honiggelb bis fast farblos und entsprechen zweifelsohne dem Hessonit. Durch Verwitterung sind sie matt und grau, und etwa die Hälfte der Oberfläche eines jeden Krystalles wird eingenommen von einem matten, schwarzen Graphit, welcher oft in den Granat eindringt. Dünnschliffe zeigen, dass diese Krystalle nur zum kleinsten Theile aus reiner Granatsubstanz bestehen, vielmehr ein Gemenge mit Calcit, Wollastonit, Quarz und Diopsid darstellen.

Der Korund bildet ein sehr reines Lager von etwa  $2\frac{1}{2}$  Zoll Dicke. Er ist dunkelblau mit pistaziengrünen Flecken. Spec. Gew = 3,64. Schliffe zeigen farblose Körner mit Cyanitafeln durch das Mineral zerstreut und das ganze Gesichtsfeld erfüllt mit viel kohliger Substanz in Reihen und Gruppen von gerundeten Knäueln, welche oft auch das Centrum der Korundkörner einnehmen. Die kohlige Substanz muss in öligem oder theerigem Zustande eingedrungen sein, auch der Graphit in dem Granat scheint ähnlichen Ursprung zu haben.

Ref.: A. S. Eakle.

**9. N. N. Evans** (in Montreal): **Notiz über ein neues Vorkommen von gediegen Arsen** (Ebenda 397).

Reines gediegenes Arsen findet man in einem Calcitgange im Nephelinsyenit bei Montreal in Canada. Der Gang hat eine maximale Dicke von zwei Zoll.

Ref.: A. S. Eakle.



10. G. A. Keenig (in Houghton, Mich.): Ueber die neuen Species Melanochalcit und Keweenawit, mit Bemerkungen über einige andere bereits bekannte Species (Ebenda 404—416).

**Melanochalcit.** Dieses neue Mineral wurde in einem Schachte einer Kupfergrube bei Bisbee in Arizona aufgefunden. Das Material, in welchem sich das Mineral findet, hat die Form harter sphäroidaler Klumpen, verkittet durch einen braunrothen Thon. Der Kern dieser Klumpen besteht aus körnigem Cuprit, welcher umrandet wird von einer Zone eines pechschwarzen Minerals von einigen Millimetern Dicke; um dieses legt sich ein Band von grünem Chrysokoll und Malachit und darüber weisser und durchsichtiger Quarz. Der schwarze Melanochalcit hat eine Härte von ungefähr 4 und ist ausserordentlich brüchig, was wahrscheinlich durch zahlreiche mikroskopische Sprünge verursacht wird. Der Strich und das Pulver ist kaffeebraun. In dünnen Schichten ist er durchsichtig und scheint isotrop und homogen zu sein. Spec. Gew. = 4,141 bei 21° C. Im geschlossenen Rohre verliert das Mineral Wasser und  $\text{CO}_2$  und wird braunschwarz. In Salzsäure löst es sich leicht unter Gasentwicklung, wobei gleichzeitig  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  frei werden, während das Kupferhydroxyd in Lösung geht. Drei Proben A., B. und C. wurden analysirt, von denen C. die reinste war.

	A.	B.	C.	Verhältniss:
$\text{CuO}$	76,72	76,46	76,88	0,966
$\text{SiO}_2$	9,91	8,83	7,80	0,129
$\text{CO}_2$	12,52	14,20	7,17	0,163
$\text{H}_2\text{O}$			7,71	0,428
$\text{ZnO}$	—	—	0,41	0,005
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,19	0,14	0,07	
	99,34	99,63	100,04	

Der Verf. nimmt eine complexe Säure  $\text{H}_4(\text{Si}, \text{C})\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an und leitet daraus durch Ersetzen des H durch Cu und eines Theiles des Wassers durch CuO die folgende Formel des Melanochalcits ab:  $\text{Cu}_2(\text{Si}, \text{C})\text{O}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

**Keweenawit.** Dieses neue Mineral stammt aus der Mohawk-Mine, Keweenaw Co., Michigan; es ist feinkörnig, sehr spröde und hat muscheligen Bruch. Farbe blass röthlichbraun, dabei dunkel braunroth anlaufend. Härte etwa 4, spec. Gew. bei 20° = 7,684. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar unter Entwicklung von Arsendämpfen, in der Perle Reaction auf Co, Ni und Cu; löslich in  $\text{HNO}_3$ .

I.	Verh.:	II.	Verh.:	III.	Verhältniss:	IV. <sup>1)</sup>	Verh.:
Cu 39,12	0,621	53,96	0,856	40,72	0,646	29,3	0,465
Ni 17,96	0,325	9,74	0,182	19,42	0,346	30,7	0,539
Co 0,94		0,94		0,82		0,8	
As 36,96	0,493	34,18	0,456	(38,44)	0,513	38,6	0,515
Fe Spur	—	—	—	Spur	—	0,2	—
$\text{SiO}_2$ 4,98	—	0,78	—	0,60	—	—	—
99,96		99,60		100,00		99,6	

Das Verhältniss von (Cu, Ni, Co) : As ist appr. = 2 : 1, daher die Formel des Keweenawits  $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co})_2 \text{As}$ .

<sup>1)</sup> Anal. IV wurde vom Verf. neuerdings ausgeführt und der Red. mitgetheilt.

**Mohawkit und Domeykit.** a) Eine Analyse von messinggelbem Domeykit, in Calcit vorkommend, aus der Mohawk-Mine, ergab: *Cu* 70,56 und *As* 29,50. — b) Ein dem Arsenopyrit gleichender Mohawkit lieferte *Cu* 67,86; *Ni* + *Co* 3,32, *As* 28,40 = 99,28. Die Summe von *Co* und *Ni* ist hierbei nur ein Drittel von der des ursprünglichen Mohawkit (diese Zeitschr. 84, 69). — c) Eine Analyse eines grauen, dem Algodonit gleichenden Exemplares, das der Verf. als Mohawkit-Algodonit bezeichnet, ergab:

<i>Cu</i>	80,72	1,284
<i>As</i>	19,12	0,255
<i>Sb</i>	0,84	0,007
	<u>100,68</u>	

Spec. Gew. 8,364—8,378; *Cu*:(*As.Sb*) = 4,9:1 = 5:1.

- d) Ein vom Verf. als Mohawk-Whitneyit bezeichnetes Erz ergab: *Cu* 85,9, *As* (Diff.) 14,1 = 100.  
 e) Stahlgrauer Algodonit von der Champion-Mine ergab *Cu* 83,53, *As* 16,55 = 100,08%.  
 f) Eine pulverige Form von Chalkosin, welche auf der Champion-Mine vorkommt, ergab ungefähr 79% *Cu*.  
 g) Die Analyse einiger spröder Nuggets von der Baltic-Mine von kupferähnlichem Aussehen ergaben:

<i>Cu</i>	94,33	1,450
<i>As</i>	6,60	0,088
<i>SiO<sub>2</sub></i>	2,20	
	<u>100,13</u>	
		<i>Cu</i> : <i>As</i> = 16,22:1.

- h) Aehnliche Nuggets von Calumet ergaben:

<i>Cu</i>	92,78	93,96	96,2	94,5
<i>As</i>	5,85	5,74	3,8 (Diff.)	5,5 (Diff.)
	<u>98,63</u>	<u>99,70</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Die wechselnden Mengenverhältnisse in den Analysen zeigen, dass die Exemplare Gemenge oder Legierungen darstellen. Der Verf. schlägt für solche Legierungen den Namen Semi-Whitneyit vor.

Ref.: A. S. Eakle.

**11. E. H. Barbour und C. A. Fisher (in Lincoln, Nebraska): Eine neue Form von krystallisiertem „Calcitsandstein“ (Am. Journ. Sc. 1902 (4), 14, 454—454).**

Krystalle von Devil Hill, S. Dakota. Diese Quarzsand enthaltenden Krystalle wurden bereits von Penfield und Ford (diese Zeitschr. 88, 513—526) beschrieben. Sie kommen in einer Grösse von 6 mm bis zu 28 cm Länge vor, meist aber 6—8 cm im Durchschnitt, und zeigen die Combination eines Skalenoëders mit einem Rhomboëder. Die Analyse von vier Krystallen ergab:

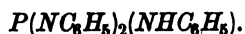
					Mittel:
Sand	63,07	63,55	64,22	64,40	63,81
Lösl. Subst.	36,93	36,45	35,78	35,60	36,19

Krystalle von Goshen Hole Region, Wyoming. Die »Sandsteinkrystalle« dieses neuen Fundorts sind ähnlich den vorigen, zeigen aber eine Combination eines spitzen und eines stumpfen Rhomboëders. Sie sind etwa 40 mm

lang und 24 mm dick. Eine Analyse ergab: Sand 63,30 %, lösliche Substanz 36,37. Eine vollständige Analyse dieser Krystalle ergab Herrn W. Warner:  $\text{SiO}_2$  49,32,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  44,24,  $\text{CaO}$  33,27,  $\text{MgO}$  3,14,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,11; Summe 100,05.

Ref.: A. S. Eakle.

12. J. E. Gilpin (in Baltimore, Md.): Krystallform einiger organischer Verbindungen (Am. Chem. Journ. 1902, 27, 444—454)<sup>1)</sup>.



Krystallisiert aus Alkohol in klaren Krystallen. Schmelzpunkt 208°—210°.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,2777 : 1 : 0,2586$ .

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $l\{120\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $c\{001\}$ .

	Gemessen:	Ber. v. Ref:
$(001) : (111) =$	$45^\circ 58'$	$44^\circ 2'$
$(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*84 \quad 3$	—
$(111) : (1\bar{1}\bar{1})$	$*21 \quad 26$	—
$(120) : (1\bar{2}0)$	$58 \quad 30$	$58 \quad 6$
$(120) : (111)$	$47 \quad 23$	$47 \quad 29$

Die Krystalle sind tafelig parallel  $b\{010\}$ .



Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 192°—194°. An der Luft matt werdend. Monoklin.

$a : b : c = 1,3237 : 1 : 0,5584$ ;  $\beta = 92^\circ 32'$ .

Beobachtete Formen:  $p\{111\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $x\{221\}$ ,  $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $z\{120\}$ ,  $a\{100\}$ . Die Messungen ergaben Herrn A. C. Spencer:

	Beobachtet:	Berechnet:
$(111) (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$*53^\circ 39'$	—
$(110) (100)$	$*52 \quad 54$	—
$(111) (110)$	$*53 \quad 49$	—
$(111) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$40 \quad 24$	$40^\circ 26'$
$(111) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$55 \quad 39\frac{1}{2}$	$55 \quad 10$
$(111) (010)$	$63 \quad 23$	$63 \quad 10$
$(111) (100)$	$67 \quad 52$	$67 \quad 50$
$(110) (010)$	$36 \quad 25$	$37 \quad 6$
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) (\bar{1}\bar{1}0)$	$54 \quad 47$	$56 \quad 14$
$(111) (110)$	$53 \quad 49$	$54 \quad 34$
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) (010)$	$62 \quad 25$	$62 \quad 25$
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) (100)$	$71 \quad 44$	$71 \quad 44$

Spaltbarkeit vollkommen parallel  $\{100\}$  und unvollkommen parallel einem Orthodoma, wahrscheinlich  $\{201\}$ . Penetrationszwillinge häufig, Zwillingssebene entweder  $\{120\}$  oder  $\{201\}$ . Habitus manchmal tafelig parallel  $\{010\}$ ; zuweilen dodekaëderähnlich.

Ref.: A. S. Eakle.

1) Die Angaben in Nr. 12 und 13 wurden vom Ref. neu berechnet.

**13. P. C. Condit** (in New Haven, Conn.): **Krystallform einiger organischer Substanzen** (aus: Wheeler und Johnson, Thiocyanacetanilides; Amer. Chem. Journ. 1902, 28, 141—144).

**Labiles Phenylpseudothiohydantoin**  $C_9H_8ON_2S$ .

Krystallisiert aus starkem Alkohol in transparenten blassgelben Krystallen von circa 2 mm Durchmesser. Schmelzpunkt 148°.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,9612 : 1 : 1,3367$ .

Beobachtete Formen: {110}, {001}, {011}.

Gemessen:

$$\begin{array}{l} (110):(1\bar{1}0) = 87^\circ 44' - 88^\circ 0' \\ (001):(011) \quad 53 \quad 42 \end{array}$$

Spaltbarkeit parallel {100} und {010}.

**Stabiles Phenylpseudothiohydantoin.**

Erhalten durch Erhitzen der labilen Form. Braune Krystalle. Triklin.

$$a : b : c = 1,0853 : 1 : 0,7984.$$

$$\alpha = 98^\circ 16', \quad \beta = 112^\circ 32', \quad \gamma = 96^\circ 46'.$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $d\{101\}$ . Gewöhnliche Formen:  $a$ ,  $b$  und  $d$ . Habitus tafelig parallel {010}. Complicirte Zwillingsbildung beobachtet. Basische Spaltbarkeit.

Gemessen:

$$\begin{array}{l} (100):(010) = 78^\circ 51' \\ (010):(001) \quad 77 \quad 53 \\ (100):(110) \quad 39 \quad 33 \\ (100):(001) \quad 64 \quad 56 \\ (100):(101) \quad 108 \quad 52 \end{array}$$

Ref.: A. S. Eakle.

**14. V. Lenher** (in Madison, Wisc.): **Einwirkung von Selensäure auf Gold** (Am. Journ. Chem. Soc. 1902, 24, 354—355).

Heisse concentrirte Selensäure löst Gold rasch zu einer rothgelben Lösung von Goldselenat. Dieses Selenat wurde in sehr kleinen gelben Krystallen erhalten, welche in Schwefel- und Salpetersäure löslich sind.

Ref.: A. S. Eakle.

**15. Derselbe:** **Ueber die natürlich vorkommenden Telluride des Goldes** (Ebenda 355—360).

Der Verf. nimmt an, auf Grund von Versuchen mit Calaverit, Sylvanit, Coloradoit, Kalgoorlit und Nagyagit, dass noch Zweifel bestehen, ob die Telluride bestimmte chemische Verbindungen seien. Die Thatfachen, dass alle metallisches Gold aus Lösungen niederschlagen und mit Reagentien wie Schwefelchlorid ihr Tellur verlieren, sowie dass Tellurwasserstoff in Contact mit Goldlösung statt Goldtellurid zu bilden, reducierend wirkt und reines Gold abscheidet, sind alles Punkte, welche sich schwer mit einer chemischen Verbindung vereinigen lassen.

Ref.: A. S. Eakle.

**16. T. L. Watson** (in Granville, Ohio): **Ueber das Vorkommen von Aplit, von Pegmatit und von Turmalinknollen in dem Stone Mountain Granit von Georgia** (Journ. Geol. 1902, 10, 186—193).

Aggregate von schwarzen Turmalinkrystallen finden sich sehr reichlich in dem Granit von Stone Mountain Georgia. Die Krystalle bilden schlanke, gewöhnlich zu radialen Gruppen vereinigte Prismen. Es scheint, dass der Turmalin durch Einwirkung borsäurehaltiger Fumarolen auf den Feldspath und Glimmer des Granits entstanden ist.

Ref.: A. S. Eakle.

**17. J. E. Spurr** (in Washington, D. C.): **Der Ursprung der Lake Superior-Eisenerze** (Amer. Geol. 1902, 29, 335—349).

Der Autor zieht aus einer Studie über die Eisenerzformation der Mesabi Range in Minnesota den Schluss, dass die Lake Superior-Eisenerze aus einem Gesteine herkommen, welches grosse Mengen von grünem, wasserhaltigem Eisensilicat enthält, das nach seinem Habitus, Form, optischen und chemischen Eigenschaften wahrscheinlich Glaukonit ist.

Ref.: A. S. Eakle.

**18. C. H. Smyth, jr.** (in Clinton, N. Y.): **Turmalincontactzonen an der Alexandria Bay, N. Y.** (Ebenda 377—383).

Die Schiefer des nordwestlichen Endes des Wellesley-Insel im St. Lawrence River werden durchsetzt von zahlreichen Gängen von Granit und Pegmatit. Längs des Contactes der Gänge mit dem Schiefer finden sich Bänder und unregelmässige Bündel von körnigem schwarzen Turmalin. Eine Turmalinzone von einigen Zoll Mächtigkeit findet man zuweilen an der einen Seite eines Ganges und nicht an der anderen, und selbst grössere Turmalinmengen kommen vom Gange durch einige Fuss unveränderten Schiefer getrennt vor. Der Turmalin imprägnirt also sowohl den Schiefer wie die Gänge. Das Gestein ist ein Biotit-schiefer, der Biotit fehlt da, wo der Turmalin vorkommt, dieser ersetzt also den Biotit.

Ref.: A. S. Eakle.

**19. J. F. Kemp** (in New York): **Die Kupfererzlager von Ducktown, Tennessee** (Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1902, 31, 244—265).

Der Verf. liefert eine Zusammenstellung der Mineralien von Ducktown.

Mineralien älter als die Erze: Blassgrüner Aktinolith, häufig in stengeligen und gefiederten Aggregaten, begleitet von etwas Talk, augenscheinlich ein Zersetzungsproduct des Aktinoliths. Diopsid in schönen grossen Krystallen. Granat findet sich sowohl in körnigen Aggregaten als auch in guten Krystallen. Eine Varietät ist von tief rother, die andere von rothbrauner Farbe. Sie zeigen gut entwickelte Flächen, unter denen die von {321} oft grösser sind als jene von {211} und {110}. Die Krystalle gleichen dem bekannten Hessonit von Ala in Piemont; die meisten haben bloss eine äussere Schale von Granat, ungefähr 1 mm dick, während das Innere fast vollständig aus Calcit besteht mit einigen wenigen sulfidischen Adern längs der Sprünge. Der Granat ist vielfach gebrochen und gerissen, und der Calcit hat augenscheinlich den Granat nachher ersetzt. Zoisit. Dieses Mineral ist schon von dieser Localität bekannt. Calcit und Quarz sind reichlich, beide als ältere und jüngere Mineralien gegenüber den Erzen. Apatit; nur ein kleiner Krystall wurde beobachtet. Rutil zeigt sich als Einschluss in Dünnschliffen der Erze.

Die Erze. Die Sulfide sind: Pyrrhotin, Pyrit, Chalkopyrit und kleine Mengen von Sphalerit und Galenit.

Mineralien jünger als die Erze. Der Verf. führt folgende auf: Graphit; Alisonit, Allophan, Azurit, Malachit, Kupfer, Cuprit, Bornit, Ducktownit,

Harrisit, Limonit, Melaconit, Melanterit, Rahtit und Schwefel. Ducktownit ist wahrscheinlich ein Gemenge von Pyrit und Chalcosin; Harrisit ist eine Metamorphose von Chalcosin nach Galenit, und der sogenannte »Rahtit« ist derber Sphalerit mit Verunreinigungen.

Ref.: A. S. Eakle.

**20. J. C. Branner** (in Palo Alto, Cal.): Die Zink- und Bleilagerstätten von North Arkansas (Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1902, 31, 572—603).

Im Zusammenhang mit der Beschreibung der Zinkerze von Nord-Arkansas theilt der Verf. Analysen von Sphalerit und Smithsonit aus verschiedenen Gruben dieser Region mit. Die analysirten Blenden stammen von folgenden Gruben: 1) Yankee Boy, 2) Hiawatha, 3) Governor Eagle, 4) Panther Creek, 5) Prince Frederick, 6) Hunt, Malloy und Blevine, 7) St. Joe, 8) Bear Hill.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Zn	65,88	66,27	64,48	65,88	65,68	58,68	65,73	66,46
S	31,77	32,53	32,16	32,30	33,33	20,36	32,92	32,30
SiO <sub>2</sub>	0,10	0,21	1,88	—	0,09	0,10	0,11	0,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62	0,39	0,26	0,49	0,15	0,20	0,15	0,15
MgO	0,14	Spur	—	Spur	0,03	0,10	0,08	0,20
	98,51	99,40	98,78	98,67	99,28		98,99	99,36

Die Smithsonit-Analysen, 1) Morning Star, 2) Legal Tender, ergaben:

	1.	2.
ZnO	64,34	62,20
CO <sub>2</sub>	34,93	33,86
H <sub>2</sub> O	0,58	2,30
SiO <sub>2</sub>	0,10	0,02
MgO	0,03	0,18
CaO	0,90	1,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,21
Cd	Spur	Spur
	100,97	100,02

Eine Analyse von »Turkei-Fat«, einer gelben Varietät des Smithsonit von der Morning Star Mine, wo sie sehr reichlich auftritt, ergab: ZnO 63,84, CO<sub>2</sub> 34,60, H<sub>2</sub>O 1,09, SiO<sub>2</sub> 0,25, MgO 0,07, CaO 0,70, CdO 0,90, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,42; Summe 101,87. In geringeren Mengen findet sich noch in dieser Region: Calamin, Hydrozinkit, Zinkit, Aurichalcit und Goslarit.

Ref.: A. S. Eakle.

**21. J. D. Irving** (in Washington, D. C.): Wolframit in den Black-Hills, Süd-Dakota (Ebenda 683—695).

Wolframit findet sich in den Black Hills nördlich von Lead City und am Yellow Creek. Er ist dicht, schwarz, körnig derb und begleitet von tafeligen Krystallen von Baryt, gelblichem oder hellgrünem Scheelit, Quarz und gelegentlich auch Stibnit.

Eine Analyse des Erzes von der Two Strike-Mine im Yellow Creek ergab: SiO<sub>2</sub> 12,87, WO<sub>3</sub> 61,50, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,85, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,52, FeO 9,18, MnO 8,21, CaO 0,93, SrO 0,02, BaO 0,04, K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 0,08, H<sub>2</sub>O bei 105°

0,20,  $H_2O$  über  $400^\circ$  0,87,  $As_2O_5$  4,25,  $P_2O_5$  0,12,  $V_2O_5$  und  $SO_3$  Spuren;  
Summe 99,64.

Ref.: A. S. Eakle.

**22. G. F. Kunz** (in New York): **Turmalin im Quarz von Butte, Mont.**  
(Eng. u. Min. Journ. 1902, 78, 482).

Turmalin in Quarzkrystallen fand man 22 Meilen südöstlich von Butte im Jefferson Co., Montana. Ein grober Pegmatit enthält grosse, vollkommene Krystalle von Orthoklas, kleine Glimmerblättchen, schwarze Turmalinkrystalle und farblosen Rauch- und Amethyst-Quarz in Krystallen. Der farblose und der Rauchquarz enthält viel Turmalin, der Amethyst dagegen keinen. Einige der Rauchquarzkrystalle sind 3 Fuss lang und 8 Zoll dick und mehr oder minder erfüllt mit Turmalinkrystallen, welche in ihrer Grösse wechseln von der zartesten Nadel bis zu Krystallen von  $6\frac{1}{2}$  mm im Durchmesser. Zuweilen sind sie im Quarz zonar eingelagert.

Ref.: A. S. Eakle.

**23. W. C. Blasdale** (in Berkeley, Cal.): **Beiträge zur Mineralogie Californiens** (Bull. Dept. Geol. Univ. Cal. 1904, 2, 327—348).

Verf. beschreibt einige der Amphibole, Pyroxene und damit vergesellschafteten Mineralien, welche in den Schiefern bei Nord-Berkeley und ebenso weiter nördlich bei San Pablo vorkommen.

Aktinolith bildet langstengelige Aggregate mit Talk und Chlorit. Spec. Gew. = 3,116. Auslöschungsschiefe auf (010)  $c:c = 44^\circ 34'$ . Refractionsindices nach Chaulnes' Methode  $\alpha = 1,6267$ ,  $\gamma = 1,6529$ . Pleochroismus c bläulichgrün, a blasser grün, und b gelbgrün,  $c > b > a$ .

Die Aetzfiguren auf den Prismenflächen sind sehr ähnlich denen, welche Daly angiebt (diese Zeitschr. 34, 207), bestehend aus drei gekrümmten Flächen, welche nahe dem Centrum der Aetzfigur eine Ecke bilden. Zwei Kanten der Aetzfigur auf der Krystallfläche sind gerade und nahezu gleich, die dritte Kante ist flach gekrümmt. Die geraden Kanten, welche am nächsten mit den Tracen der Spaltbarkeit correspondiren, bilden einen Winkel von  $40-80^\circ 15'$  mit ihr.

Die Analysen des Aktinoliths von 1) Berkeley, 2) San Pablo ergaben:

	1.	2.
$SiO_2$	55,24	55,56
$Al_2O_3$	3,45	2,05
$Fe_2O_3$	—	—
$FeO$	7,49	5,97
$MgO$	18,97	19,45
$CaO$	10,50	12,13
$Na_2O$	2,45	1,94
$K_2O$	—	0,30
$H_2O$ bei $100^\circ$	—	—
$H_2O$ über $400^\circ$	1,75	2,58
	99,82	99,98

Sei  $X$  ein Gemenge von gleichen Mengen von  $Si_3O_8$  und  $SiO_4$ , so kann die Formel des Minerals geschrieben werden:

$$R_{20,83}^{20}X_{12,5}R_{9,43}^{9} \text{ und } R_{21,24}^{21}X_{12,5}R_{10,61}^{10},$$

welche Zusammensetzung auch ausgedrückt werden kann als:

$$\left. \begin{matrix} 2,36 R_2'' X_2 R_4' \\ 4,03 R_4'' X_2 \end{matrix} \right\} = R_{20,84}' X_{12,80} R_{9,44}' \quad \left| \quad \begin{matrix} 2,65 R_2'' X_2 R_4' \\ 3,90 R_4'' X_2 \end{matrix} \right\} = R_{21,24}' X_{13,10} R_{10,60}'.$$

Die Analysen zweier verschiedener Exemplare von Glankophan von San Pablo ergaben:

	1.	2.
<i>SiO</i> <sub>2</sub>	54,52	52,39
<i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	9,25	11,29
<i>Fe</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	4,44	3,74
<i>FeO</i>	9,81	9,13
<i>MgO</i>	10,33	11,37
<i>CaO</i>	1,98	3,03
<i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	7,56	6,14
<i>K</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	0,16	Spur
<i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> bei 100°	—	—
<i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> über 100°	1,78	2,57
<i>TiO</i> <sub>2</sub>	0,39	0,14
<i>MnO</i>	0,46	Spur
	100,68	99,80

Die Verhältnisse aus diesen Analysen würden folgenden zwei Formeln entsprechen:

$$R_{12,01}' X_{12,5} R_{18,47}' \text{ und } R_{13,35}' X_{12,5} R_{21,70}'.$$

Die Zusammensetzung kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\left. \begin{matrix} R_3'' X_2 R_2' \\ 4,5 R_2'' X_2 R_4' \end{matrix} \right\} = R_{12}'' X_{11} R_{20}' \quad \left| \quad \begin{matrix} R_3'' X_2 R_2' \\ 5 R_2'' X_2 R_4' \end{matrix} \right\} = R_{13}'' X_{12} R_{22}'.$$

Analysen von 1) Tremolit, 2) und 3) Prochlorit, alle von San Pablo, ergaben:

	1.	2.	3.
<i>SiO</i> <sub>2</sub>	56,68	27,38	27,03
<i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	1,79	26,15	20,07
<i>Fe</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	1,70	0,78	4,72
<i>FeO</i>	2,23	12,70	16,47
<i>MgO</i>	19,35	18,92	18,90
<i>CaO</i>	15,80	—	—
<i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	—	1,15	0,72
<i>K</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	—	—	1,22
<i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> bei 100°	0,10	1,51	—
<i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i> über 100°	2,25	11,44	11,78
	99,90	100,03	100,91

Analysen von 1) Diallag, 2) Diopsid (zersetzt), 3) serpentinisirter Anthophyllit und 4) Albit, alle von San Pablo, ergaben folgende Werthe:



	1.	2.	3.	4.
$\text{SiO}_2$	54,94	49,62	33,66	67,09
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,55	2,97	1,36	20,47
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,30	2,49	0,34	—
$\text{FeO}$	2,65	2,99	4,80	—
$\text{MgO}$	16,15	19,72	38,70	—
$\text{CaO}$	22,85	19,14	0,48	0,24
$\text{Na}_2\text{O}$	0,56	0,60	0,98	10,96
$\text{K}_2\text{O}$	—	—	—	—
$\text{H}_2\text{O}$ bei $100^\circ$	0,24	—	0,24	0,27
$\text{H}_2\text{O}$ über $100^\circ$	0,86	2,71	19,70	0,59
$\text{TiO}_2$	0,10	—	—	—
$\text{MnO}$	0,33	—	Spur	—
	100,47	100,24	100,26	99,62

Ref.: A. S. Eakle.

24. A. S. Eakle (in Berkeley, Cal.): Colemanit vom südlichen Californien (Bull. Dept. Geol. Univ. Cal. 1902, 8, 31—50).

Verf. theilt die Resultate der Messungen von 30 Colemanitkrystallen mit, welche hauptsächlich aus dem Calico-District, San Bernardino Co., Californien, stammen. Die Messungen sind am zweikreisigen Goniometer gewonnen.

Die mittleren Werthe für die Elemente sind  $p_0 = 0,6989$ ,  $q_0 = 0,5098$ ,  $e = 0,3439$ ,  $\mu = 69^\circ 53'$ . Aus diesen Werthen folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,7768 : 1 : 0,5430; \quad \beta = 110^\circ 7'.$$

Dieses Verhältniss differirt von jenem anderer Autoren nur ganz gering, wie aus Folgendem ersichtlich:

Jackson	$a : b : c = 0,7755 : 1 : 0,5445; \beta = 110^\circ 13'$
Hiortdahl	$a : b : c = 0,7747 : 1 : 0,5448; \beta = 110^\circ 13'$
Bodewig u. vom Rath	$a : b : c = 0,7759 : 1 : 0,5446; \beta = 110^\circ 16\frac{1}{2}'$

An Formen wurden 47 festgestellt, von welchen die letzten 13 neu sind.

$c\{001\}$	$h\{\bar{2}01\}$	$q\{\bar{3}31\}$	$g\{\bar{5}02\}$
$b\{010\}$	$W\{\bar{3}01\}$	$B\{\bar{4}11\}$	$f\{\bar{8}01\}$
$a\{100\}$	$\psi\{\bar{4}01\}$	$\Theta\{\bar{3}11\}$	$\Phi\{522\}$
$t\{210\}$	$U\{\bar{6}01\}$	$o\{\bar{2}11\}$	$p\{142\}$
$m\{110\}$	$\beta\{111\}$	$\gamma\{\bar{3}21\}$	$n\{141\}$
$z\{120\}$	$k\{311\}$	$\varepsilon\{\bar{2}31\}$	$u\{164\}$
$H\{130\}$	$C\{10.1.1\}$	$d\{\bar{1}21\}$	$\mu\{165\}$
$x\{011\}$	$e\{121\}$	$Q\{\bar{2}41\}$	$\eta\{232\}$
$\alpha\{021\}$	$\sigma\{331\}$	$x\{\bar{1}31\}$	$P\{\bar{1}23\}$
$\lambda\{201\}$	$\omega\{131\}$	$r\{\bar{2}32\}$	$w\{\bar{1}82\}$
$V\{101\}$	$y\{\bar{1}11\}$	$l\{310\}$	$s\{\bar{3}41\}$
$i\{\bar{1}01\}$	$v\{\bar{2}21\}$	$\varrho\{301\}$	

Vier besonders hervortretende Typen kommen vor. Habitus 1 ist charakterisirt durch eine breite Basis  $\{001\}$  und das Orthodoma  $\{\bar{2}01\}$ , welche eine lange Kante mit einander bilden. Das Prisma  $\{110\}$  ist lang und die vorderen oberen Pyramidenflächen sind sehr schmal. Habitus 2 zeigt grosse wohlent-

wickelte Klinodomen und Pyramiden mit nur sehr schmalen oder ganz fehlenden Basis- und Orthodomenflächen. Die Krystalle sind charakteristisch zugespitzt an den Enden der Orthoaxe. Die meisten Krystalle zeigen diesen Habitus. Habitus 3 zeigt stark vorherrschend das primäre Prisma und das Orthodoma {201}. Hierdurch erhalten die Krystalle ein abgeflachtes Aussehen und eine Zuspitzung an den Enden der Verticalaxe. Habitus 4 zeigt wesentlich das primäre Prisma und ein breites steiles Orthodoma {301}, was ein dünn keilförmiges Aussehen bedingt.

Die Krystalle sind sehr flächenreich, ein Krystall wies z. B. 24 verschiedene Formen auf.

Ref.: A. S. Eakle.

**25. A. F. Rogers** (in New York): **Mineralogische Notizen Nr. 3** (Sch. of Mines Quart. 1902, 23, 133—139).

1. Gypskrystalle von den Bad Lands, S.-Dakota. Klare, farblose Krystalle, ungefähr 2,5 cm lang mit folgenden Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{103\}$ ,  $l\{111\}$ ,  $n\{111\}$ ,  $u\{133\}$ .  $x\{13.7.0\}$  zweifelhaft.  $(13.7.0): (110) 17^{\circ}25'$  beob.,  $17^{\circ}22'$  ber.

2. Cölestin von Wymore, Nebraska. Blassblaue, etwa 7 mm lange Krystalle, fanden sich in Geoden mit Calcit. Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{111\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $z\{111\}$  und eine unbestimmte Brachypyramide. Die Krystalle sind nach der  $a$ -Axe verlängert und gleichen jenen von Ville-sur-Saulx (diese Zeitschr. 21, 341). Das Axenverhältniss ergab sich zu  $a:b:c = 0,78058:1:1,28306$ , aus den Winkeln  $(111):(1\bar{1}1) = 67^{\circ}24'$  und  $(111):(11\bar{1}) = 51^{\circ}14'$ .

3) Barytkrystalle von Basin, Montana. Krystalle von prismatischem, statt tafeligem Habitus, etwa  $\frac{1}{2}$  cm lang, bedeckt mit einer unlöslichen dunklen Substanz, zeigen die folgenden Formen:  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $K\{079\}$ ,  $\{011\}$ ,  $z\{111\}$ .  $(079):(001) 45^{\circ}23'$  beob.,  $45^{\circ}37'$  ber.

4) Anglesitkrystalle von Eureka, Utah. Mit Bleiglanz und Schwefel assoziierte, 1—6 mm lange Krystalle zeigten die Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $x\{130\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $r\{112\}$ ,  $z\{111\}$ ,  $\tau\{221\}$ ,  $y\{122\}$ ,  $p\{324\}$ .

5) Cerussitkrystalle von der Alice-Mine, Butte, Montana. Winzige Krystalle, verlängert nach der  $b$ -Axe. Begleitet von Linarit und Caledonit, zeigen die Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{130\}$ ,  $y\{102\}$ ,  $x\{012\}$ ,  $k\{011\}$ ,  $i\{021\}$ ,  $o\{112\}$ ,  $p\{111\}$ .

6) Cerussit von Phönixville, Penn. Ein kleiner Krystall zeigte:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{130\}$ ,  $x\{012\}$ ,  $k\{011\}$ ,  $i\{021\}$ ,  $v\{031\}$ ,  $y\{102\}$ ,  $p\{111\}$ .

7) Vesuvian von Lewis und Clarke County, Montana. Einige kleine Krystalle zeigten die Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $h\{310\}$ ,  $e\{101\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $i\{312\}$ ,  $s\{311\}$ .

8) Calcitzwillinge von Upper Montclair, N. Jersey. Calcite mit rauen Flächen und einem positiven Skalenoëder als vorherrschende Form sind verzwillingt nach dem positiven Rhomboëder  $r\{10\bar{1}1\}$ .

9) Calcit mit basischer Theilbarkeit von New Jersey. Zwischen Woodcliff und Shadyside, N. J., fanden sich einige Calcite von der Form  $c\{0001\}$  mit  $h\{03\bar{3}2\}$ . Die Krystalle sind bemerkenswerth durch ihre Theilbarkeit nach der Basis; die Flächen haben Perlmutterglanz.

10) Dolomit von Steven's Point, Hoboken, N. J. Winzige Krystalle dieses Fundortes zeigen die seltene Combination des Prismas II. Ordn.:  $a\{11\bar{2}0\}$  mit  $e\{0001\}$ . Die Krystalle sind öfters auch überwachsen durch Krystalle einer zweiten Generation in paralleler Stellung, welche das negative Rhomboëder  $e\{01\bar{1}2\}$  zeigen.

11) Pyrit von Ouray, Colorado. Ein kleiner Krystall zeigt die Formen:  $o\{111\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $r\{332\}$ .

12) Quarz von Hancock, Houghton Co., Mich. Ein rechter Krystall von 1 mm Durchmesser zeigte:  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $z\{01\bar{1}1\}$ ,  $\xi_1\{11\bar{2}2\}$ ,  $\xi\{2\bar{1}\bar{1}2\}$ ,  $s\{11\bar{2}1\}$ ,  $\varepsilon\{12\bar{3}1\}$ ,  $\tau\{32\bar{5}3\}$ ,  $\mu\{13\bar{4}2\}$ .

Ref.: A. S. Eakle.

**26. A. F. Rogers (in New York): Krystallographie des Calcits der Trapp-Region von New Jersey (Ebenda 336—347).**

Der Verf. giebt die Formen der Calcitkrystalle aus den Diabasen verschiedener Fundorte in New Jersey, nämlich: Bergen Hill, Jersey City, Weehawken, Edgewater, Fort Lee, Snake Hill, Upper Montclair, Great Notch und West Paterson. Die einzige frühere Beschreibung dieser Calcite ist die von G. vom Rath (diese Zeitschr. 1877, 1, 604—614).

Formentabelle.

Nr.	Gdt.:	Dana:	Bravais:	Beobachter:	Bemerkungen und Localitäten:
1.	<i>o</i>	<i>c</i>	$\{0001\}$	vom Rath	Jersey City und Edgewater
2.	<i>a</i>	<i>a</i>	$\{11\bar{2}0\}$	-	Selten
3.	<i>b</i>	<i>m</i>	$\{10\bar{1}0\}$	-	-
4.	<i>m</i>	<i>M</i>	$\{40\bar{4}1\}$	-	Gewöhnlich
5.	<i>k</i>	<i>k</i>	$\{50\bar{5}2\}$	-	-
6.	<i>Q</i>	—	$\{12.0.\bar{1}2.5\}$	neu	Upper Montclair
7.	<i>R</i>	—	$\{20\bar{2}1\}$	-	Great Notch
8.	<i>p</i>	<i>r</i>	$\{10\bar{1}1\}$	vom Rath	Bergen Hill, gewöhnlich
9.	<i>y</i>	—	$\{02\bar{2}5\}$	-	Edgewater
10.	<i>δ</i>	<i>e</i>	$\{01\bar{1}2\}$	-	Gewöhnlich
11.	<i>ε</i>	<i>D</i>	$\{03\bar{3}5\}$	-	Fort Lee
12.	<i>η</i>	<i>l</i>	$\{04\bar{4}5\}$	-	West-Paterson
13.	<i>λ</i>	<i>L</i>	$\{08\bar{8}7\}$	-	Great Notch u. West Paterson
14.	<i>ν</i>	<i>Φ</i>	$\{05\bar{5}4\}$	Dana	Bergen Hill und Edgewater
15.	<i>ξ</i>	<i>A</i>	$\{04\bar{4}3\}$	-	West Paterson
16.	<i>π</i>	<i>π</i>	$\{07\bar{7}5\}$	nur vom Rath	Bergen Hill
17.	<i>ρ</i>	<i>h</i>	$\{03\bar{3}2\}$	-	Gewöhnlich
18.	<i>H</i>	—	$\{0.18.\bar{1}8.13\}$	neu	Edgewater
19.	<i>A</i>	—	$\{09\bar{9}5\}$	-	-
20.	<i>Φ</i>	<i>f</i>	$\{02\bar{2}1\}$	vom Rath	Schr gewöhnlich
21.	<i>J</i>	—	$\{0.13.\bar{1}3.4\}$	neu	Great Notch
22.	<i>A</i>	<i>χ</i>	$\{07\bar{7}2\}$	-	Upper Montclair
23.	<i>Ξ</i>	<i>s</i>	$\{05\bar{5}1\}$	-	-
24.	<i>Π</i>	<i>d</i>	$\{08\bar{8}1\}$	-	Bergen Hill u. Upper Montclair
25.	<i>t</i>	<i>t</i>	$\{21\bar{3}4\}$	-	Great Notch
26.	<i>f</i>	—	$\{7.2.\bar{9}.11\}$	nur vom Rath	-
27.	<i>λ</i>	—	$\{17.5.\bar{2}2.2\}$	neu	-
28.	<i>H</i>	<i>λ</i>	$\{31\bar{4}2\}$	-	Upper Montclair

Nr.	Gdt.:	Dana:	Bravais:	Beobachter:	Bemerkungen und Localitäten:
29.	K:	$\nu$	{2131}	vom Rath	Sehr gewöhnlich
30.	M:	$(\nu_1)$	{7.4.11.3}		Fort Lee
31.	O:	—	{8.5.13.3}		Great Notch
32.	P:	—	{17.11.28.16}		—
33.	P:	$y$	{3251}		Upper Montclair
34.	V:	$\Omega_1$	{6.5.11.1}		Bergen Hill und Snake Hill
35.	Y	—	{12.32.44.13}	nur vom Rath	
Zweifelhafte Formen:					
—	—	—	{12.6.18.7}	nur vom Rath	
R:	—	—	{10.7.17.3}	- - -	
—	—	—	{22.55.77.36}	- - -	
—	—	—	{2.8.10.5}	- - -	
—	$\mu$	—	{17.74.91.45}	- - -	
—	$b$	—	{7.35.42.20}	nur Dana	
—	$v$	—	{11.62.73.36}	nur vom Rath	

Einige der wichtigsten Messungen seien hier angeführt:

	Gemessen:	Berechnet:	Anzahl der Mess.:
(0112): (0.18.18.13)	= 27° 35'	27° 32'	6
(0221): (0.18.18.13)	9 10	9 20	9
(0995): (0.18.18.13)	6 43	6 50	3
(1011): (0.18.18.13)	81 34	81 36	3
(0995): (0221)	2 26	2 30	3
(17.5.22.2): (22.5.17.2)	25 2	21 4	7
(17.5.22.2): (8.5.13.3)	17 9	17 7	3
(0332): (0887)	7 30	7 34	2
(0887): (0001)	48 27	48 25	3
(0554): (5054)	84 20	84 32	6
(4041): (12.0.12.5)	8 34	8 46	2
(12.0.12.5): (1011)	22 28	22 24	2
(0001): (0.18.18.13)	53 35	53 47	3
(0413): (0221)	10 13	10 22	1
(0001): (0413)	52 38	52 45	3
(0001): (0445)	38 55	38 17	3
(3251): (5231)	45 34	45 32	3
(3251): (2351)	29 19	29 15	3
(3142): (4132)	24 0	24 10	3
(3142): (3412)	79 15	77 49	2
(0881): (0221)	19 21	19 40	2
(0881): (1011)	52 56	52 36	2
(3251): (3521)	71 3	70 59	6
(7.4.11.3): (7.11.4.3)	73 39	73 40	4
(7.4.11.3): (11.4.7.3)	39 54	40 4	3
(0221): (0335)	32 52	32 30	3
(1011): (0335)	104 56	104 47	3
(17.11.28.6): (17.28.11.6)	71 15	71 12	8
(17.11.28.6): (28.11.17.6)	44 27	44 28	13
(6.5.11.1): (6.11.5.1)	65 34	65 35	3
(6.5.11.1): (11.5.6.1)	53 41	53 40	3

Drei Zwillingsgesetze wurden festgestellt, nämlich nach  $\{0001\}$ ,  $\{01\bar{1}2\}$  und  $\{10\bar{1}1\}$ . Ersteres zeigen die Krystalle von Edgewater. Das gewöhnliche Gesetz ist das nach  $\{01\bar{1}2\}$ , welches die Krystalle von Upper Montclair, West Paterson, Bergen Hill und Snake Hill aufweisen. Das dritte Gesetz ist an Krystallen von Upper Montclair und Fort Lee verwirklicht. Theilbarkeit kommt vor parallel  $\{01\bar{1}2\}$  und der Basis  $\{0001\}$ . Die Oberflächen sind perlmutterglänzend.

Die Reihenfolge der Bildung der verschiedenen Mineralien dieser Region scheint die folgende gewesen zu sein: Datolith, Prehnit, Calcit, Heulandit, Apophyllit, Analcim, Natrolith und Stilbit.

Ref.: A. S. Eakle.

**27. A. R. Crook** (in Evanston, Ill.): **Die Mineralogie des Chicago-Gebietes** (Bull. Chicag. Acad. Soc. 1902, Nr. 5).

Der Autor erwähnt über 50 Mineralspecies, welche in der Umgegend von Chicago vorkommen; die meisten derselben wurden indessen in der glacialen Drift gefunden. Zwanzig derselben, nämlich: Schwefel, Galenit, Sphalerit, Millerit, Pyrit, Markasit, Quarz, Hämatit, Limonit, Calcit, Dolomit, Siderit, Aragonit, Kaolin, Gyps, Melanterit, Gas, Petroleum, Asphalt und Lignit gehören dem Gebiete selbst an. Millerit findet sich als büscheliger Ueberzug in Sphalerit.

Ref.: A. S. Eakle.

**28. C. C. O'Harra** (in Rapid City, S. Dakota): **Der Mineralreichthum der Black Hills** (Bulletin Nr. 6, S. Dakota Sch. of Mines).

Der Verf. erwähnt folgende mit den Zinnablagerungen vorkommenden Mineralien: Albit, Almandin, Andalusit, Apatit, Arsenopyrit, Autunit, Baryt, Beryll, Biotit, Wismuth, Columbit, Korund, Cupro-Kassiterit, Epidot, Galenit, Graphit, Grossular, Heterosit, Ilmenit, Lepidolith, Leukopyrit, Liebenerit, Löllingit, Melanit, Mikroklin, Molybdänit, Monazit, Muscovit, Olivenit, Orthoklas, Petalit, Quarz, Rutil, Scheelit, Skorodit, Sphen, Spinell, Spodumen, Stannin, Tantalit, Turmalin, Triphylin, Triplit, Wolframit, Zirkon.

Ref.: A. S. Eakle.

**29. F. W. Clarke und G. Stelger** (in Washington, D. C.): **Die Einwirkung von Chlorammonium auf Silicate** (U. S. Geol. Survey, Bull. Nr. 207, 1902).

Die Arbeit enthält die Resultate der früheren Untersuchungen, über welche schon diese Zeitschr. 34, 105; 36, 62, 65 und 38, 674 referirt wurde. Im Anschluss hieran folgen noch die Resultate, welche die Verff. mit gewissen Gesteinen und folgenden Mineralien erhielten:

Pollucit. Das Mittel aus drei Analysen von Pollucit von Hebron, Me., ergab Wells (d. Zeitschr. 19, 63):  $SiO_2$  43,53,  $Al_2O_3$  16,37,  $CaO$  0,22,  $Na_2O$  1,81,  $K_2O$  0,49,  $Li_2O$  0,04,  $Co_2O$  38,08,  $H_2O$  1,52; Summe 100,06.

5 g mit Salmiak im geschlossenen Rohre, während 40 Stunden auf  $350^\circ$  erhitzt, gaben beim Auslaugen mit Wasser 0,14  $CaO$ , 1,28  $Na_2O$  und 12,30  $Co_2O$ . Der lufttrockene Rückstand ergab:  $SiO_2$  49,21,  $Al_2O_3$  18,32,  $CaO$  kein,  $Co_2O(K_2O)$  28,84,  $Na_2O$  kein,  $NH_3$  2,52,  $H_2O$  1,91; Summe 100,80. 2,36%  $SiO_2$  waren löslich in Natriumcarbonat und nach dem Glühen waren 4,13% löslich, was ersehen lässt, dass etwas  $SiO_2$  beim Erhitzen abgespalten wurde.

In einem zweiten Experimente an 1 g wurden 44,55%  $\text{Ca}_2\text{O}$  ausgelaugt und eine Analyse des Rückstandes ergab:  $\text{SiO}_2$  47,87,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  47,85,  $\text{NH}_3$  2,83,  $\text{H}_2\text{O}$  4,55, Alkalien (Diff.) 29,90; Summe 100,00. Das Resultat zeigt, dass die Umwandlung in eine Ammoniumverbindung nur eine theilweise ist, und daher die Analogie mit Analcim und Leucit nicht vollkommen ist.

Laumontit. Das Mineral ergab 4,54%  $\text{CaO}$  und 0,35%  $\text{Na}_2\text{O}$  in den Laugen und 3,95%  $\text{NH}_3$  im Rückstande. Der Laumontit verhält sich also fast wie die anderen Zeolithe und wird nur theilweise in eine Ammoniumverbindung übergeführt.

Wollastonit. Die Analyse des Wollastonit von Diana, N. Y. ergab:  $\text{SiO}_2$  50,05,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4,13,  $\text{CaO}$  47,10,  $\text{Na}_2\text{O}$  unbest.,  $\text{MgO}$  0,09,  $\text{H}_2\text{O}$  0,45; Summe 98,82. Nach dem Behandeln mit Salmiak wurden 36,98%  $\text{CaO}$  löslich, es hatte also eine bedeutende Zersetzung Platz gegriffen. Dies beweist, dass die Reaction nicht abhängt von Hydroxyl, da Wollastonit wasserfrei ist.

Apophyllit. Das Mineral gab 24,59%  $\text{CaO}$  und 5,48%  $\text{K}_2\text{O}$  beim Auslaugen, und 0,79%  $\text{NH}_3$  im Rückstande, wird demnach stark angegriffen durch Salmiak; es ist aber ungewiss, ob eine bestimmte Ammoniumverbindung gebildet wird.

Datolith. Der weisse derbe Datolith vom Lake Superior gab im Rückstande 94,09%  $\text{SiO}_2$  und 4,17%  $\text{NH}_3$ . Der Datolith war sichtlich vollständig zersetzt, wobei nahezu alle Basen und Borsäure ersetzt wurden.

Eläolith. Die Zusammensetzung des Eläoliths aus dem Eläolithsyenit von Litchfield, Me., war:  $\text{SiO}_2$  45,94,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  34,14,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,34,  $\text{FeO}$  0,23,  $\text{CaO}$  0,33,  $\text{Na}_2\text{O}$  44,60,  $\text{K}_2\text{O}$  5,60,  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100° 0,47,  $\text{H}_2\text{O}$  über 100° 0,93,  $\text{CO}_2$  0,40; Summe 99,95. Im Rückstande nach der Behandlung fanden sich nur 0,92%  $\text{NH}_3$ , das Mineral wurde also nur ganz schwach angegriffen.

Cancrinit. Der gelbe Cancrinit von Litchfield, Maine, hatte folgende Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$  36,19,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  29,24,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Spur,  $\text{CaO}$  4,72,  $\text{Na}_2\text{O}$  49,20,  $\text{K}_2\text{O}$  0,14,  $\text{H}_2\text{O}$  4,15,  $\text{CO}_2$  6,11; Summe 99,75. Das Mineral lieferte nach dem Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,55%  $\text{SiO}_2$ ; nach dem Glühen waren nur 0,32% löslich.

Zwei Verglühungen mit Salmiak gaben als Rückstand:

	A.	B.
$\text{SiO}_2$	37,48	37,54
$\text{Al}_2\text{O}_3$	31,23	31,98
$\text{CaO}$	5,10	5,30
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	7,78	7,53
$\text{NH}_3$	4,73	3,77
$\text{H}_2\text{O}$ bei 100°	4,29	} 14,48
$\text{H}_2\text{O}$ über 100°	12,24	
$\text{CO}_2$	kein	kein
	99,85	100,57

Im Waschwasser von B. wurden 41,73% des ursprünglichen  $\text{Na}_2\text{O}$  gefunden, kein Kalk und 0,16%  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Kohlensäure wurde völlig ausgetrieben. Das Ammoniumchlorid scheint den Cancrinit in einen Zeolith von ungefähr der Formel  $\text{R}'\text{AlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  umgewandelt zu haben.

Lässt man die 4,29%  $\text{H}_2\text{O}$  in A. unberücksichtigt und berechnet auf 100% so erhält man:

		Verhältniss:
$SiO_2$	38,03	0,634
$Al_2O_3$	31,69	0,311
$CaO$	5,17	0,093
$Na_2O$	7,89	0,127
$NH_3$	4,80	0,282
$H_2O$	12,42	0,690
	<u>100,00</u>	

Die Substanz gleicht sehr dem Ammoniumderivate der Thomsonits.

Sodalith. Dunkelblauer Sodalith von Kicking Horse Pass, British Columbia, ergab:  $SiO_2$  39,66,  $Al_2O_3$  30,09,  $Fe_2O_3$  0,34,  $CaO$  0,18,  $Na_2O$  22,60,  $K_2O$  1,14,  $H_2O$  bei  $100^0$  0,17,  $H_2O$  über  $100^0$  0,79,  $Cl$  6,12; Summe 101,06, minus  $O = Cl$  1,39; Summe 99,67.

Zwei Versuche mit Salmiak wurden angestellt, A. und B. Rückstand A. ergab 2,96% Alkalien als  $Na_2O$  gerechnet und B. gab 3,53%. Der ausgewaschene Rückstand ergab die Zusammensetzung:

	A.	B.
$SiO_2$	39,33	40,00
$Al_2O_3(Fe_2O_3)$	31,40	32,34
$CaO$	0,20	—
$Na_2O(K_2O)$	20,86	—
$NH_3$	0,45	0,72
$Cl$	5,92	—
	<u>98,16</u>	

Augenscheinlich war die Veränderung gering, und es wurde kein bestimmtes Ammoniumderivat gebildet. Die Wirkung des Salmiaks scheint anzuzeigen, dass ein Natriumchloridmolekül in dem Mineral nicht existiert, da ungefähr 3%  $Na_2O$  austraten, während alles Chlor zurückgehalten wurde. Sie wurden zusammen abgespalten durch Einwirkung eines zersetzenden Agens.

Orthoklas. Reine Spaltungsstücke vom südöstlichen Pennsylvanien gaben 1,52%  $KCl$  in Lösung und 0,20%  $NH_3$  im Rückstande, die Einwirkung war also schwach.

Oligoklas, durchsichtig, von Bakersville, N. C., gab 0,96%  $CaO$  und 2,71%  $Na_2O$  in Lösung und 1,47%  $NH_3$  im Rückstande.

Albit. Reines Material von Amelia Court House, Va., ergab 0,12%  $CaO$  und 0,84%  $Na_2O$  in Lösung und 0,32%  $NH_3$  im trockenen Rückstande.

Olivin, grüne, durchsichtige Geschiebe von Fort Wingate, New Mexico (diese Zeitschr. 18, 392), gaben 0,44%  $Mg$  in Lösung, woraus sich ergibt, dass der Olivin, welcher sehr leicht von verdünnten Säuren zersetzt wird, praktisch von Salmiak nicht angegriffen wird.

Xanthophyllit. Die Varietät Waluewit von der Nikolai-Maximilian-Grube bei Slatoust im Ural (diese Zeitschr. 23, 520) gab nur 0,48%  $CaO$  und 0,61%  $MgO$  nach dem Behandeln, er erlitt also nur eine schwache Zersetzung.

Ref.: A. S. Eakle.

80. F. L. Ransome (in Washington, D. C.): Die Erzlagerstätten der Rico Mountains, Colorado (22<sup>d</sup> Ann. Rpt. U. S. Geol. Survey, Part 2, 237—397).

Die folgenden Mineralien finden sich im Rico-District: Pyrit, Galenit, Sphalerit, Hämatit sehr reichlich; Chalkopyrit, Tetraëdrit, Magnetit, Argentit, Proosit, Polybasit, Stephanit weniger reichlich. Etwas ged. Silber, Kupfer und Freigold wurden ebenfalls gefunden. Die Gangmineralien sind Quarz, Rhodochrosit, Calcit, Fluorit, Gyps, Baryt, Chlorit, Kaolin und Sericit.

Die Analyse von Gyps aus der Rico-Aspen-Mine durch W. F. Hillebrand ergab:  $\text{CaO}$  32,49,  $\text{MgO}$  0,92,  $\text{SrO}$  0,10,  $\text{SO}_3$  45,07,  $\text{CO}_2$  1,54,  $\text{H}_2\text{O}$  19,61,  $\text{SiO}_2$  0,51,  $\text{TiO}_2$  Spur,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,03,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,09,  $\text{MnO}$  —,  $\text{BaO}$  —,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  Spuren; Summe 100,36.

Eine Analyse von Halloysit von der Logan Mine:  $\text{SiO}_2$  38,65,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  33,27,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,22,  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $110^\circ$  13,70,  $\text{H}_2\text{O}$  über  $110^\circ$  14,34; Summe 100,18.

Eine Analyse von unreinem Jarosit von der Pigeon Mine, durch Hillebrand ergab:  $\text{SiO}_2$  7,35,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,00,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  43,81,  $\text{MgO}$  Spur,  $\text{CaO}$  0,06,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,08,  $\text{K}_2\text{O}$  7,44,  $\text{H}_2\text{O}$  11,64,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,33,  $\text{SO}_3$  28,20; Summe 99,91.

Ref.: A. S. Eakle.

**31. W. H. Weed** (in Washington, D. C.): **Geologie und Erzlagerstätten des Elkhorn Gruben-Districtes, Jefferson Co., Montana** (22<sup>d</sup> Ann. Rpt. U. S. Geol. Survey, Part 2, 407—549).

Die in diesem Districte vorkommenden Mineralien sind: Galenit, reichlich in der Elkhorn-, Queen- und C- und D-Mine; Bournonit, spärlich in der Elkhorn-Mine als körnig-krystallinische Masse, stark silberhaltig; Pyrit sehr gewöhnlich; Tetradymit in Körnern in dem Granatgestein der Dolcoath-Mine; Bismuthit innig vergesellschaftet mit Tetradymit in der Dolcoath-Mine; Sphalerit, in Begleitung von Bleiglanz; Calamin in drusigen Krusten und guten Krystallen in der Elkhorn-Mine; Cerussit in prachtvollen Massen Elkhorn-Mine, Linarit sehr selten, ebenda; Chalkopyrit von der Dolcoath-Mine; Gold von der Dolcoath-Mine; Silber von der Elkhorn-Mine, Pyrolusit mit Calamin und Dolomit von der Elkhorn-Mine, Azurit und Malachit von der Elkhorn- und Copper King-Mine; Hämatit und Magnetit vom Elkhorn Peak, Limonit sehr gewöhnlich; Descloizit in matten gelbgrünen Krusten in der Elkhorn-Mine; Aurichalcit von der Elkhorn-Mine; Smithsonit mit Calamin; Pyrrhotin in kleinen Mengen; die Gangmineralien sind Quarz, Calcit, Dolomit, Grossular, Diopsid, Serpentin, Axinit, Turmalin, Epidot, Wollastonit und Mikroklin.

Ref.: A. S. Eakle.

**32. J. E. Spurr** (in Washington, D. C.): **Die Erzlagerstätten von Monte Cristo, Washington** (Ebenda, 785—865).

Die folgenden Mineralien finden sich in den Erzlagern von Monte Cristo: Arsenopyrit, Realgar, Stibnit, Calcit, Galenit, Sphalerit, Chalkopyrit, Pyrrhotin, Pyrit, Quarz, Molybdänit, Epidot, Amphibol und Melanconit.

Ref.: A. S. Eakle.

**33. W. H. Hobbs** (in Madison, Wisc.): **Die alte Scheelitgrube bei Trumbull, Conn.** (U. S. Geol. Survey 22<sup>d</sup> Ann. Rpt., Part 2, 1902).

Scheelit und Wolframit finden sich auf einem Contactlager zwischen Hornblendegneiss und Kalkstein am Long Hill bei Trumbull. Das Contactgestein an dem Hauptaufschlusse der Trumbull-Mine ist ein Gemenge von Quarz, Zoisit, Epidot und Hornblende mit Pyrit, Markasit und Skapolith; darinnen findet sich



der Scheelit unregelmässig zerstreut, oft in faustgrossen krystallinischen Massen. Tiefer unten wird das Gestein ein kalkhaltiges Hornblende-Pyroxen-Granatgestein. Die Scheelitkrystalle zeigen entweder  $e\{101\}$  allein oder mit  $p\{111\}$  und  $s\{311\}$  combinirt, doch sind gute Krystalle von reinem Scheelit selten. Der Wolframit ist stets pseudomorph nach Scheelit und die Krystalle zeigen manchmal die Combination  $e\{101\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{102\}$ ,  $p\{111\}$  und  $s\{311\}$ . Sie wurden schon von Warren beschrieben (s. d. Zeitschr. 27, 75). Wolframit und Scheelit sind oft mit einander verwachsen, und zuweilen hat Eisen das Wolframit völlig ersetzt, so dass Pseudomorphosen von Limonit nach Scheelit ebenfalls vorkommen. Zahlreiche pegmatitische Gänge von Quarz und Feldspath kommen in dieser Region vor, welche grosse Massen und unvollkommene Krystalle von Topas, rothem Fluorit, Margarodit u. s. w. führen.

Ref.: A. S. Eakle.

**34. O. C. Farrington** (in Chicago, Ill.): **Meteoritenstudien I** (Field Columbian Mus. Publ. 64, Geol. Series, Vol. I, Nr. 11, 1902).

Tänit aus dem Meteoreisen von Kenton Co., Kentucky, von H. W. Nichols analysirt, ergab:  $Fe$  80,3,  $Ni$ ,  $Co$  19,6 = 99,9. Diese Zahlen entsprechen der Formel  $Fe_{13}Ni_3$ , welche erfordert  $Fe$  80,5,  $Ni$ ,  $Co$  19,5 = 100.

Ref.: A. S. Eakle.

**35. G. P. Merrill** (in Washington, D. C.): **Ein neuer Meteorit von Admire, Lyon Co., Kansas** (U. S. Nat. Mus. 1902, 24, 907—913).

Von W. Tassin ausgeführte Analysen ergaben:

	Olivin:		Chromit:
$SiO_2$	39,14	$Cr_2O_3$	65,49
$MgO$	47,63	$FeO$	33,00
$FeO$	13,18	$Mg$	0,40
	<hr/> 99,95	$SiO_2$	<hr/> 0,50
			99,39

Der  $MgO$  und  $SiO_2$ -Gehalt des Chromits dürfte auf eingeschlossenen Olivin zurückzuführen sein.

Ref.: A. S. Eakle.

**36. W. Tassin** (in Washington, D. C.): **Meteorit von Casas Grandes** (Proc. U. S. Nat. Mus. 1902, 25, 69—74).

Troilit in kleinen messing- bis bronzegelben Knoten, spec. Gew. 4,789. Die Analyse ergab:  $Fe$  63,40,  $Ni$  0,20,  $S$  36,21; Summe 99,81.

Schreibersit in sehr dünnen Platten und Leisten, stark magnetisch, spec. Gew. 7,123 bei 20° C. Die Analyse ergab:  $P$  15,00,  $Fe$  64,69,  $Ni$  20,11; Summe 99,80.

Tänit in dünnen Platten:  $Fe$  82,90, ( $Ni$ ,  $Co$ ) 16,64,  $Cu$  0,04,  $P$  0,09; Summe 99,77. Dies entspricht der Formel  $Fe_7(Ni, Co)$ . Ref.: A. S. Eakle.

**37. J. F. Kemp** (in New York): **Geologische Verhältnisse und Verbreitung des Platins und der begleitenden Metalle** (U. S. Geol. Survey, Bull. Nr. 193, 1902).

Der Verf. beschreibt die Mineralien der Platingruppe unter Anführung von

42 Analysen von Platinuggets, 2 von Platiniridium und 12 von Osmiridium. Er giebt ferner eine kurze geologische Beschreibung der Localitäten, an welchen die Metalle dieser Gruppe gefunden worden sind. Die nachfolgende Zusammenstellung dieser Localitäten zeigt die weite Verbreitung des Platins.

Quebec, in den goldführenden Sanden längs des St. Lawrenceflusses.

Ontario, in der Vermillion-Mine bei Sudbury als Arsenid »Sperryolith«.

British Columbia, in den goldführenden Sanden längs des Tulameen River und des Slate Creek. Ein grosser Gang von Peridotit, nur aus Olivin und Chromit bestehend, kreuzt den Tulameen River bei Eagle Creek, der Gang ist flankirt durch Pyroxenit, der völlig aus grünem Augit besteht. Chromit, Olivin und Augit wurden an dem Platin haftend gefunden, so dass es wahrscheinlich wird, dass das Platin aus diesen Gesteinen her stammt.

Alberta, B. C., in Sanden bei Edmonton am North Saskatchewan River.

Northwest Territory, in den schwarzen Sanden des Yukon von der Mündung des Teslin und Lewes River.

Arizona, in Schiefen bei Williams. In Californien in den goldführenden Sanden von: Trinity, Del Norte, Siskiyou, Kern, Humboldt, Yuba, Plumas, Sierra, Butte, Placer, Shasta, El Dorado und Calaveras Counties.

Oregon bei Port Orford, Denmark, und am Oregon Beach, zwei Meilen nördlich von Pistol River.

Colorado, Localität unbekannt.

Georgia von Lumpkin County. Idaho in den goldführenden Sanden des Snake Rivers von Bakersville bis Lewiston. Montana bei Miles City. New York in der glacialen Drift bei Plattsburg. Nord Carolina in den Sanden von Coler Fork des Cowee Creek, Macon County.

Pennsylvania, in Thonschiefen von Lancaster Co., ebenso in schwarzem Schiefer nahe dem Orte Sassamansville.

Mexico, von der Las Yedras-Mine, Smalva. Honduras, von Choluteca und Gracias.

Santo Domingo, W. I., in goldführenden Sanden des Yaqui River.

Brasilien in den goldführenden Sanden an einigen Plätzen in der Prov. Minas Geraes.

Franzö. Guyana von Aicoupai am Hamelin Creek. Columbia in den goldführenden Sanden des San Juan und des Altrato River, El Choco-District.

Ungarn in den goldführenden Sanden von Ollalipian, Siebenbürgen.

Frankreich in den Zinnsanden von Morbihan, bei Gard in den Cevennen; in Limonit in den Departements der Charante und Deux-Sèvres; in Tetraëdrit am Mont Chapeau; bei St. Arey nahe La More; bei der Plan des Cavales, Mt. Rousses im Oisan, Isère.

Deutschland im Siebengebirge und von Freiberg.

Grossbritannien in goldführenden Sanden von Wicklow, Irland; auf der Insel Jersey und an der Mündung des Flusses Urr, Kirkadbrightshires.

Russland aus den bekannten Districten Goroblagodat, Bisersk und Nischne-Tagilsk. Längs des Laufes der Loswe und ihrer Nebenflüsse; im Goldquarz der Minen von Beresowsk; längs des Ivaloflusses in Lappland; in der Provinz Baikal und Jenisei in Sibirien. Palladium findet sich in den goldführenden Sanden an der Südküste des schwarzen Meeres.

Spanien, aus einer Silbermine bei Guadalcanal bei dem Rio Tinto-District, Sevilla, vergesellschaftet mit Kupfer, Antimon, Arsen, Blei, Eisen und Schwefel.

Algier, mit Bleiglanz von La Bougarie bei Algier?

Borneo in den goldführenden Sanden von Goenoeng Lawak, Südwest-Borneo.

Burma in goldführenden Sanden bei Ava.

Japan in den Sanden des Yubari-River, Ishikari.

Neu-Caledonien in den Goldsanden des Andam Creek, unterhalb Boudè.

New South Wales in goldführenden Sanden der Küste zwischen dem Richmond und Clarence River; bei Broken Hill und bei Fifield.

New Zealand in den goldführenden Sanden mit Iridosmium, von Middle Island.

Tasmania als Platiniridium und Iridium längs des Savage River; als Platin im Wilson River und als Osmiridium von den Goldfeldern von King River und Salisbury bei Beaconfield.

Ref.: A. S. Eakle.

**38. F. E. Wright** (in Houghton, Mich.): **Ein neuer Combinationskeil zum Gebrauch am petrographischen Mikroskop** (Journ. of Geol. 1902, 10, 33—35).

Der Combinationskeil besteht aus einer Gypsplatte oder einem Quarzkeil mit der Axe a parallel der Längsrichtung und einer Gypsplatte vom Grün zweiter Ordnung mit der Axe c parallel der Längsrichtung, beide zusammengekittet mit einer Glasplatte dazwischen. Der centrale Theil des Keiles erscheint zwischen gekreuzten Nicols dunkel, da der Effect des hindurchgehenden Lichtes an dieser Stelle exact compensirt ist durch die Gypsplatte. Rechts und links vom Centrum steigen die Interferenzfarben an von dunkel zu blau zweiter Ordnung am Ende. Wenn der Keil dunkel erscheint, ist die Interferenzfarbe dieselbe, als wenn kein Keil vorhanden wäre, und beim Bewegen des Keiles wird ein stufenweiser Uebergang von Farben erhalten, an Stelle der gewöhnlichen plötzlichen Aenderung mit dem gewöhnlichen Keil oder der Gypsplatte. An einer Stelle des Keiles ist die Differenz zwischen den beiden Strahlen genau  $\frac{1}{4}\lambda$ , und der Combinationskeil kann daher auch als Viertelundulationsplatte dienen. Der Keil ist an einem Ende gefasst, und am anderen Ende befindet sich eine kurze Gypsplatte (Roth erster Ordnung) mit einer Oeffnung in der Mitte, welche die Mühe des Entfernens der Platten spart, wenn diese nicht gebraucht werden.

Ref.: A. S. Eakle.

## Autorenregister.

	Seite
E. H. Barbour und C. A. Fischer, eine neue Form von »krystallisiertem Calcit-Sandstein« . . . . .	684
H. Baumhauer, über den Seligmannit, ein neues dem Bournonit homöomorphes Mineral aus dem Dolomit des Binnenthalen . . . . .	488
— Untersuchungen über die Entwicklung der Krystallflächen im Zonenverban- de. Mit 3 Textfiguren . . . . .	628
R. Beck und W. von Fircks, die Kupferlagerstätten von Rebelj und Wis in Serbien . . . . .	314
G. Becker, zur Kenntniss der sesquioxyd- und titanhaltigen Augite . . . . .	347
R. Behrend, F. C. Meyer und Y. Buchholz, zur Kenntniss des $\beta$ -Aminocro- tonsäureesters . . . . .	518
G. Berg, Beiträge zur Kenntniss der contactmetamorphen Lagerstätte von Balia Maden . . . . .	315
F. Berwerth, der Meteorstein von Zavid . . . . .	320
Fr. Bidlingmaier, geometrischer Beitrag zur Piezoelektricität der Krystalle . . . . .	492
E. Billows, über die optischen Eigenschaften des Acenaphten $C_{10}H_6(H_2C.OH_2)$ und des Acenaphtylen $C_{10}H_6(HC.CH)$ und über die Krystallform einer dem Hypnal analogen organischen Substanz $C_{15}H_{19}N_2Cl_3O_3$ . . . . .	505
J. C. Blake, Untersuchung und Vergleichung einiger isomorpher Tripel-Thiocya- nate. Mit 4 Textfiguren . . . . .	403
W. C. Blasdale, Beiträge zur Mineralogie Californiens . . . . .	689
W. Bodenbender, Bleiglanz-, Vanadin- und Molybdänerzgang in der Provinz S. Luis, Argentinien, Südamerika . . . . .	305
— Glimmer aus Argentinien . . . . .	305
J. C. Brauner, die Zink- und Bleierzlagerstätten von Nord-Arkansas . . . . .	688
W. Bruhns s. T. Guthrie.	
Y. Buchholz s. R. Behrend.	
H. Bücking, grosse Carnallitkrystalle von Beienrode . . . . .	206
R. Canaval, Bemerkungen über das Kiesvorkommen von Lading . . . . .	508
— Das Erzvorkommen am Culmburg bei St. Veit an der Glan . . . . .	509
F. W. Clarke und G. Steiger, die Einwirkung von Chlorammonium auf ge- wisse Silicate . . . . .	674
— die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Silicate . . . . .	695
E. Cohen, das Meteoreisen von N'Goureyima unweit Djenne, Provinz Macina, Sudan . . . . .	207
P. C. Condit, Krystallform einiger organischer Substanzen . . . . .	685
H. B. Cornwall, Vorkommen von Greenockit auf Calcit von Joplin, Missouri . . . . .	684
A. P. Crook, die Mineralogie der Gegend von Chicago . . . . .	695
J. M. Davison, innere Structur des Cliftonit . . . . .	684
O. A. Derby, über das Vorkommen von Monazit im Eisenerz und im Graphit . . . . .	527
E. Döll, Kämmererit nach Strahlstein, Gymnit nach Talk, Serpentin nach Talk und Talk nach Kämmererit; vier neue Pseudomorphosen . . . . .	508
A. S. Eakle, Colemanit von Süd-Californien . . . . .	694
B. K. Emerson, Notiz über Korund und graphithaltigen Hessonit von Bark- hamstead, Connecticut . . . . .	682
E. Esch, der Vulkan Etinde in Kamerun und seine Gesteine . . . . .	499

	Seite
N. N. Evans, Notiz über ein neues Vorkommen von gediegen Arsen . . . . .	682
O. C. Farrington, Meteoritenstudien I . . . . .	699
E. von Fedorow, allgemeinste Krystallisationsgesetze und die darauf fussende eindeutige Aufstellung der Krystalle. Hierzu Tafel VI und VII und 82 Textfiguren. . . . .	324
W. v. Fircks s. R. Beck.	
C. A. Fischer s. E. H. Barbour.	
A. Fock, krystallographische Untersuchungen einiger organischer Verbindungen	515
W. E. Ford, über die chemische Zusammensetzung des Axinit. Mit 3 Textfiguren.	82
K. Futterer, Beobachtungen am Eise des Feldberges im Schwarzwalde im Winter 1904 . . . . .	509
— über die Structur der Eiszapfen. . . . .	510
J. E. Gilpin, Krystallform einiger organischer Verbindungen. . . . .	685
V. Goldschmidt, über Aetzfiguren, deren Entstehung und Eigenart. Mit 40 Text- figuren . . . . .	278
— Pyrit von Porkura, Kis-Almas, Csetras. . . . .	498
— zur Mechanik des Lösungsprocesses. Mit 27 Textfiguren . . . . .	656
— s. a. W. Nicol.	
B. Gossner, Untersuchung polymorpher Körper. Mit 8 Textfiguren . . . . .	440
— Dimorphie der Tellursäure. Mit einer Textfigur . . . . .	499
— über zwei neue Doppelhalogenide. Mit 2 Textfiguren . . . . .	504
— Krystallform des Pentabromäthan. Mit einer Textfigur . . . . .	504
— krystallographische Untersuchung der Fluorwasserstoffverbindungen einiger sulfonsaurer Salze. Mit 3 Textfiguren . . . . .	520
— und H. Steinmetz, krystallographische Untersuchung der Platinate von Tropicidin- und Isotropidin-Chlormethylat. Mit 6 Textfiguren. . . .	522
T. Guthrie und W. Bruhns, krystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen . . . . .	546
F. Haag, Notiz zu dem Aufsatz von C. Lippitsch, Stereometrie der einfachen isoaxialen Formen des regulären Systems . . . . .	507
— Hexakisoktaeder von kleinster Oberfläche bei gegebenem Inhalte . . .	542
V. Hansel, über einige Eruptivgesteine von der Inselgruppe der neuen Hebriden Harra s. O'Harra.	204
W. Heidepriem s. K. A. Hofmann.	
W. E. Hidden, Korundzwillinge . . . . .	684
W. F. Hillebrand, die Zusammensetzung des Yttrialiths, mit einer Kritik der dem Thalénit zugeschriebenen Formel . . . . .	526
H. Hilton, Notiz über den Satz von Viola. Mit einer Textfigur . . . . .	504
W. H. Hobbs, die alte Scheelitgrube bei Trumbull, Conn. . . . .	698
J. H. van 't Hoff, Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers. XXI—XXIX. Mit 8 Textfiguren . . . . .	469
— die Bildung des natürlichen Anhydrit und die Rolle, welche die Zeit bei chemischen Untersuchungen spielt . . . . .	525
G. C. Hoffmann, über das Vorkommen von Chrompicotit in Canada . . . . .	528
A. Hofmann, Antimonitgänge von Píčov in Böhmen . . . . .	306
K. A. Hofmann und W. Heidepriem, eine Bröggeritanalyse . . . . .	548
— und W. Prandtl, über die Zirkonerde im Euxenit von Brevig . . . . .	544
J. D. Irving, Wolframit in den Black-Hills von South Dakota . . . . .	688
L. Jaczewsky, die J. P. Alibert'sche Graphitlagerstätte nächst dem Botogolsky- goletz . . . . .	497
F. M. Jaeger, krystallographische Bestimmungen an einigen synthetisch darge- stellten Verbindungen. Mit 45 Textfiguren . . . . .	89
— Beiträge zur krystallographischen Charakteristik der stellungsisomeren nitriten und halogenirten Benzoësäurederivate. Mit 24 Textfiguren . . .	279
— über molekulare und krystallographische Symmetrie von stellungsiso- meren Benzolabkömmlingen. Hierzu Taf. IX und 46 Textfiguren. . . . .	555
E. Kalkowsky, die Verkiezelung der Gesteine in der nördlichen Kalahari . .	497
Fr. Katzer, über die Zusammensetzung einer Goldseife in Bosnien. . . . .	304
J. F. Kemp, die Kupfererzlagerstätten von Ducktown, Tennessee . . . . .	687
— geologische Verhältnisse und Verbreitung des Platins und der beglei- tenden Metalle. . . . .	699

	Seite
C. Klein, über den Brushit von der Insel Mona (zwischen Haiti und Portorico)	205
G. A. Koenig, über die künstliche Darstellung von Krystallen des Mohawkits, des Domeykits, des Argentodomeykits, des Stibiodomeykits, des Keweenawits und anderer Arsenide. Mit 6 Textfiguren	529
— krystallographische Untersuchung von F. E. Wright. Mit 13 Textfiguren	544
— über die neuen Species Melanochalcit und Keweenawit, mit Notizen über einige andere bereits bekannte Species	683
J. Koenigsberger, zur optischen Bestimmung der Erze	302
P. Krusch, über einige Tellurgoldsilberverbindungen von den westaustralischen Goldgängen	302
— Die Tellurerze Westaustraliens	302
— die Klassifikation der Erzlagerstätten von Kupferberg in Schlesien	342
G. F. Kunz, Turmalin im Quarz von Butte, Mo.	689
V. von Lang, krystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen	542
G. La Valle, Krystallform des $\alpha'$ -Oxy- $\alpha, \beta'$ -Lutidin	514
— Krystallform des Dicyantrimethylentetracarbonsäureesters	514
G. Leiss, über eine neue Camera zur stereoskopischen Abbildung mikroskopischer und makroskopischer Objecte. Mit 3 Textfiguren und Tafel II.	99
V. Lenher, Einwirkungen von Selensäure auf Gold	686
— über die natürlich vorkommenden Telluride des Goldes	686
C. Lippitsch, Stereometrie der einfachen isoaxialen Formen des regulären Krystallsystems. Hierzu Tafel III	227
B. Lotti, die geschichteten Lagerstätten und das Erzlager vom Cap Garonne in Frankreich	344
G. Melczer, über den Aragonit von Úrvölgy (Herrengrund). Hierzu Tafel IV und 15 Textfiguren	249
G. P. Merrill, ein neuer Meteorit von Admire, Lyon Co., Kansas	699
F. C. Meyer s. R. Behrend.	
W. Meyerhoffer, über reciproke Salzpaare III. Schmelzpunkte reciproker Salzpaare; Aufschliessen und Synthese von Mineralien durch doppelte Umsetzung	494
J. Morozewicz, der Magnetberg (Gora Magnitnaja) und seine Umgebung	204
A. J. Moses und A. F. Rogers, Formeln und graphische Methoden zur Bestimmung von Krystallen auf Grund von Coordinatenwinkeln und Miller'schen Indices. Mit 13 Textfiguren	209
— Nachtrag zu dem Aufsätze »Formeln und graphische Methoden zur Bestimmung von Krystallen u. s. w.«	506
W. Nicol und V. Goldschmidt, über Sperryolith. Hierzu Tafel I.	58
C. Ochsenius, einige neue Vorkommen in der Kaliregion des oberen Zechsteines von Norddeutschland	497
— Krystalloide von gediegenem Kupfer, aus Kupferkies auf Holz in Salzwasser hervorgegangen.	345
C. C. O'Harra, der Mineralreichthum der Black Hills	695
A. Pelikan und Zemlitschka, Krystallform des Chinolinsäuremethylbetain	548
S. L. Penfield, Lösung von krystallographischen Aufgaben mittelst graphischer Methoden, auf Grund sphärischer und ebener Trigonometrie. Mit 15 Textfiguren.	477
W. Prandtl s. K. A. Hofmann.	
F. L. Ransome, die Erzlagerstätten der Rico Mountains, Colorado	697
K. A. Redlich, die Kiesbergbaue der Flatschach und des Feistritzgrabens bei Knittelfeld.	346
F. Rinne, kupferreiche Sande im Malaguitgebiete bei Paracale, Luzon.	345
A. F. Rogers, ein neuer Transporteur zur Bestimmung der Indices der Krystallflächen. Hierzu Tafel VIII und eine Textfigur	494
— mineralogische Notizen Nr. 3	692
— die Krystallographie der Calcite der Trappregion von New Jersey	693
— s. a. A. J. Moses.	
H. Rosenbusch, Studien im Gneissgebirge des Schwarzwaldes. II. Die Kalksilicatfelse im Rensch- und Kinziggneiss	207
A. Sachs, die Krystallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System	495

	Seite
A. Sachs, über die Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach krystallographischen Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle . . . . .	496
W. Salomon, über neue geologische Aufnahmen in der östlichen Hälfte der Adamellogruppe . . . . .	199
C. Schmidt, Wulfenit aus der Mine Collioux bei St. Luc im Val d'Anniviers (Wallis) . . . . .	200
— Untersuchung einiger Gesteinssuiten, gesammelt in Celebes von P. und F. Sarasin . . . . .	204
Semper, Beiträge zur Kenntniss der Goldlagerstätten des Siebenbürgischen Erzgebirges . . . . .	306
C. H. Smyth, Turmalin-Contactzonen an der Alexandria-Bay, N. Y. . . . .	687
M. Söhle, geologischer Bericht über das Eisensteinvorkommen am Lichtensteiner Berg bei Kraubat in Obersteiermark . . . . .	317
J. Söllner, geognostische Beschreibung der schwarzen Berge in der südlichen Rhön . . . . .	303
J. E. Spurr, der Ursprung der Lake Superior-Eisenerze . . . . .	687
— die Erzlagerstätten von Monte Cristo, Washington . . . . .	698
G. Steiger, vorläufige Notiz über Silber-Chabasit und Silber-Analcim . . . .	684
— s. a. F. W. Clarke.	
H. Steinmetz s. B. Gossner.	
O. Sussmann, zur Kenntniss einiger Blei- und Zinkvorkommen der alpinen Trias bei Dellach im Oberdrauthal (Kärnten) . . . . .	316
P. von Susterschinsky, Untersuchung einiger künstlich dargestellten Verbindungen. Hierzu Tafel V und eine Textfigur . . . . .	264
W. Tassin, Meteorit von Casas Grandes . . . . .	699
H. W. Turner, Notizen über ungewöhnliche Mineralien aus den pacifischen Staaten . . . . .	679
A. E. H. Tutton, das normale schwefelsaure Ammonium und die Stellung des Ammoniuns in der Alkalireihe. Mit 2 Textfiguren . . . . .	602
Valle s. La Valle.	
van't Hoff s. Hoff.	
C. Viola, Beitrag zur Zwillingbildung. Mit 9 Textfiguren . . . . .	67
T. L. Watson, Vorkommen des Uranophan in Georgia . . . . .	680
— über das Vorkommen von Aplit, von Pegmatit und von Turmalinknollen im Stone Mountain-Granit von Georgia . . . . .	686
W. H. Weed, Geologie und Erzlagerstätten des Elkhorn-Grubendistrictes, Jefferson Co., Montana . . . . .	698
E. Weinschenk, die Kieslagerstätte im Silberberg bei Bodenmais. Ein Beitrag zur Entstehungsgeschichte der »Fahlbänder« . . . . .	494
K. Weiss, der Staurolith in den Alpen . . . . .	200
K. E. Weiss, Notizen über Mineralvorkommen im westlichen Anatolien . . .	312
J. B. Wiesbaur, Theralith im Duppauer Gebirge . . . . .	499
F. E. Wright, ein neuer Combinationskeil zum Gebrauch am petrographischen Mikroskop . . . . .	704
— s. auch G. A. Koenig.	
E. A. Wülfing, Krystallformen der Hämatinsäure und ihrer Salze . . . . .	519
G. Wulff, Untersuchungen über die Genauigkeitsgrenzen der Gesetze der geometrischen Krystallographie. Mit 3 Textfiguren . . . . .	1
Zemlitschka s. A. Pelikan.	
K. Zimányi, Notiz über die regelmässige Verwachsung des Bleiglanzes mit dem Fahlerz vom Botes-Berge . . . . .	495

# Sachregister.

## A.

- Acenaphten 505.  
 Acenaphtylen 505.  
 Acetaldehyd, Di-p-Chlorphenyl- 96.  
 Acetanilide, p-Chlor-, p-Brom- u. p-Jod-, Polymorphie 456.  
 Acetophenonacetin 444.  
 Aconsaures Natrium 401.  
 Aegirin, Einwirkung v. Chlorammonium, Anal. 678.  
 Aethan, Chlor-Bromsubstitutionsproducte 454.  
 Aethylamingoldchlorid 392.  
 Aethylammoniumkupferchlorid 415, 482.  
 Aethylanilinzinnsbromid 347.  
 Aethylbenzhydroxamsäure 346.  
 Aethylbenzyltetrahydroisochinoliniumjodid 516.  
 Aethylphenylsulfon 347.  
 Aetzfiguren, deren Entstehung u. Eigenart 273.  
 Akanthit s. Silberglanz.  
 Aktinolith a. Calif., Vork., physik. Eigensch., Anal. 689.  
 — v. Ducktown, Tennessee 687.  
 Alaune des Rhodiums 543.  
 Albit, Einwirk. v. Chlorammonium 697.  
 — a. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. San Pablo, Calif., Anal. 694.  
 Algodonit, Anal. 684.  
 —, Argento-, künstl. Darstell. 537.  
 Alisonit v. Ducktown, Tenn. 687.  
 Alkalihalogenide, Polymorphieverhältn. 427.  
 Alkalihalogenmercurate 340, 366, 414, 421, 423, 424, 426, 432, 433.  
 Almandin v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 495.  
 Allaktit, Aufstell. 439.  
 Allophan v. Ducktown, Tenn. 687.  
 Aluminiumalaun, Kalium-, 49.  
 Aluminiumnatriumammoniumoxalat 332.  
 2-Amido-3-Nitrobenzoesäure 295.  
 Amidophenylguanidinnitrat 330.  
 $\beta$ -Aminocrotonsäureester 518.  
 Ammonium, normal. schwefels. u. d. Stellung des Ammoniums i. d. Alkalireihe 603.  
 —, saur. schwefels. 458 u. Misch. m. d. Kaliumsalz 462.  
 —, saur. selens. 463.  
 Ammoniumalloxanbisulfid 354.  
 Ammoniumbichromatquecksilberchlorid 434, 483.  
 Ammoniumhalogenide, Polymorphieverhältn. 427.  
 Ammoniumlithiumsulfat 433, 483.  
 Ammoniumnitrat 446.  
 Ammoniumrhodanid u. Misch. m. Kaliumrhodanid 435, 437.  
 Ammoniumsiliciumfluorid 447, 504.  
 Ammoniumzirkonfluorid 449.  
 Amphibol s. Hornblende.  
 Analcim, Silber-, Darstell., Anal. 684.  
 Anatas, Aufstell. 420, 466.  
 Andalusit a. d. Adamellogruppe, Vork. 499.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 495.  
 Anglesit v. Eureka, Utah, Krystallf. 692.  
 Anhydrit, Bildung des natürl. u. die Rolle, welche die Zeit bei chem. Umsetzungen spielt 525.  
 —, löslicher, Bildungsverhältn. 469.  
 —, Bildungsverhältn. 469.  
 —, natürlicher, Bildungsverhältn. 473.  
 Anhydroecgonindibromid, salz- u. bromwasserstoffsaur. 428.  
 Anilincadmiumbromid 444.  
 Ankerit v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 Anomalien, opt., der Granaten, Erklärung 496.  
 Anorthoklas v. d. Insel Sandwich, Habitus 204.  
 Anthophyllit v. San Pablo, Calif., Anal. 694.  
 Antimonglanz, Aufstell. 467.  
 — a. Anatolien, Vork. 343.  
 — v. Příčov, Böhmen, Vork. 306.  
 Apatit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — a. Calif. 679.  
 — v. Ducktown, Tenn. 687.



Apatit v. d. neuen Hebriden, Habitus 204.  
 Aplom v. Silberberg b. Bodenmais 196.  
 Apophyllit, Einwirkung v. Chlorammonium 696.  
 Aragonit v. Chicago 695.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Habitus 195.  
 — v. Úrvölgy, Krystallf., Zwillingsges., Brechungsexpon. 249.  
 Argentoalgonit, künstl. Darstell. 537; krystall. Unters. 552.  
 Argentodomeykit, künstl. Darstell. 537.  
 Arsen v. Montreal, Canada, neues Vork. 682.  
 Arsenide, künstl. Darstell. einiger 529.  
 Arsenkies, Aufstell. 438.  
 — a. Anatolien 313.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Habitus 194.  
 — a. Westaustralien 303.  
 Asbest v. Silberberg b. Bodenmais 196.  
 Astrakanit, Paragen. 172.  
 Aufschliessen u. Synthese v. Mineralien durch doppelte Umsetzung 191.  
 Aufstellung d. Kryst. 321.  
 Augit v. Berge Atatsch, Anal., chem. Zusammens. 201.  
 — v. Botogolsky-goletz, Anal. 197.  
 — v. Magnetberg, S.-Ural, Anal., chem. Zusammens. 201.  
 —, Klinopyroxen, v. d. neuen Hebriden, Habitus 204.  
 — v. Rohrbach, Schwarzwald, Habitus, physikal. Eigensch., Anal. 207.  
 Augite, Anal., chem. Zusammens. 317.  
 Aurichalcit v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Autunit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Axinit, Anal., chem. Zusammens. 82.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Obira, Japan, Anal. 83; Vork., Habitus 87.  
 Azobenzol 413.  
 p-Azoxyltoluol 562.  
 Azurit v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.

## B.

Baryt s. Schwerspath.  
 Baryum, essigsaures 398.  
 —, isobuttersaures 376.  
 —, vanadinsaures 394.  
 Baryumplatonitrit 441.  
 Baumhauerit, Krystallformen- u. Zonenübersicht 652.  
 Benzhydroxamsäureäthyläther 398.  
 Benzoësäurederivate, Beiträge zur krystallogr. Charakteristik d. stellungsisomeren nitrirten u. halogenirten 279.  
 Benzolabkömmlinge, molekulare u. krystallogr. Symmetrie v. stellungsisomeren 555.  
 $\beta$ -Benzoylglutarsäure, Ketodilacton ders. 517.

Bernsteinsäurenitril u. Silbernitrat, ternäre Verbindung  $AgNO_3 + 2C_2H_4(CN)_2 + H_2O$  98.  
 Beryll v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Beudantit, Aufstell. 439.  
 Biotit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 — v. Lading, Kärnten, Vork. 508.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais 196.  
 Bischofit, Paragenesis 172.  
 Bismuthit v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — a. Westaustralien 303.  
 Bleiarsenid, künstl. Darstell. 544.  
 Bleierze v. Cap Garonne, Frankreich 314.  
 — a. Kärnten 316.  
 Bleiglanz a. Anatolien, Ag-haltig, Vork. 313.  
 — v. Balia Maden, Kleinasien 315.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Botes-Berge, Verwachs. m. Fahlerz 495.  
 — v. Chicago 695.  
 — v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 — v. d. Rico Mountains, Col. 698.  
 — v. S. Luis, Argentin., Vork. 305.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 195.  
 Bornit v. Ducktown, Tenn. 687.  
 Bournonit v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Brauneisenerz v. Chicago 695.  
 — v. Ducktown, Tenn. 688.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Pseudom. n. Pyrit 194.  
 — v. Trumbull, Conn., Pseudom. n. Scheelit 699.  
 Bröggerit v. Raade, Norwegen, Anal. 513.  
 p-Bromacetanilid 457.  
 p-Brombenzoësäuremethylether 284.  
 Bromkalium u. Jodkalium, Mischungsversuche 138.  
 3-Brom-6-Nitrobenzoësäure 298.  
 Bronzit i. Meteorstein v. Zavid 320.  
 Brookit, Aufstell. 439.  
 Brushit v. d. Insel Mona, Vork., Anal., Krystallf., physikal. Eigensch. 205.  
 $\beta$ -Butyrylglutarsäure 516.

## C.

Cäsium-Kupfer-Baryum resp. Strontium-Tripel-Thiocyanat 103.  
 — -Silber-Baryum resp. Strontium-Tripel-Thiocyanat 103.  
 Cäsiummercurihalogenide 340, 366, 414, 421.  
 Cäsiumnitrat, Polymorphie 142, 146.  
 Cäsiumpentajodid 338.  
 Cäsiumsulfat 617.  
 Cäsiumuranylinitrat 497.  
 Calamin s. Kieselzinkerz.  
 Calaverit a. Westaustral., Vork., Anal. 303.

Calcit s. Kalkspath.  
 Calcitsandstein, Anal. 684.  
 Calcium, unterphosphorsaures 345.  
 —, unterschwefligsaures 26.  
 Calciumchromat 448.  
 Calgoorlit a. Westaustralien 303.  
 Camera, neue zur stereoskopisch. Abbild.  
 mikroskop. u. makroskop. Objecte 99.  
 Cancrinit, Einwirk. v. Chlorammonium,  
 Anal. 696.  
 Carnallit, Paragen. 472.  
 — v. Beienrode b. Königsutter, Anal., Kry-  
 stallf., Opt. 206.  
 Cerussit s. Weissbleierz.  
 Chabasit, Einwirkung v. Chlorammonium,  
 Anal. 675.  
 —, Silber-, Darstell., Anal. 684.  
 Chalkantit s. Kupfervitriol.  
 Chalkosin s. Kupferglanz.  
 Chinolinsäuremethylbetaïn 543.  
 2-Chlor-5-Aminobenzoësäure 288.  
 p-Chloracetanilid 156.  
 o-Chlorbenzoësäureamid 282.  
 m-Chlorbenzoësäuredimethylamid 283.  
 o-Chlorbenzoësäure-Monomethylamid 282.  
 Chlorit v. Magnetberg, S.-Ural 204.  
 Chlorkalium u. Chlorammonium, Misch-  
 ungsversuche 432.  
 — u. Jodkalium, Mischungsversuche 432.  
 α-Chlorkampfersulfonchlorür 382.  
 Chlor-β-methylnaphthalin-tetrachlorid 399.  
 Chlornatrium u. Chlorsilber, Mischungs-  
 versuche 433.  
 2-Chlor-3-Nitrobenzoësäure 294.  
 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäure 285.  
 2-Chlor-3-Nitrobenzoësäureamid 286.  
 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäuredimethylamid  
 287.  
 2-Chlor-5-Nitrobenzoësäuremethyläther  
 288.  
 3-Chlor-2-Nitrobenzoësäure 293.  
 3-Chlor-6-Nitrobenzoësäure 296.  
 3-Chlor-6-Nitrobenzoësäuremethylamid  
 297.  
 2-Chlor-6-Nitrobenzoësäuremethyläther  
 297.  
 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäure 289.  
 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäureamid 290.  
 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäuredimethylamid  
 292.  
 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäuremethyläther  
 293.  
 4-Chlor-3-Nitrobenzoësäuremonomethyl-  
 amid 294.  
 Chloropal a. Calif., Anal. 680.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais 496.  
 1.3.5-Chlorphenylendiamin 542.  
 Chlorphenylmethan, Tri-p- 96.  
 Chromeisenerz a. Anatolien 313.  
 — i. Meteorit v. Admire 699.  
 — i. Meteorstein v. Zavid 320.  
 Chrompicotit a. Canada, Vork., Anal. 528.  
 Cinchoninjodhydrat 446, 482.

Cinnamylcocain 348.  
 Cliftonit, innere Structur 684.  
 Cölestin, Aufstell. 467.  
 — v. Wymore, Nebraska, Krystallf. 692.  
 Colemanit v. San Bernardino Co., Calif.,  
 Krystallf. 694.  
 Coloradoit v. Westaustralien 303.  
 Columbit a. Anatolien 313.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Combinationskeil z. Gebrauche a. petrogr.  
 Mikroskop 704.  
 Cordierit v. Silberberg b. Bodenmais 496.  
 Cuminsäure 437.  
 Cuprit s. Rothkupfererz.  
 Cupro-Kassiterit v. d. Black Hills, S.-Da-  
 kota 695.  
 Cyanit a. d. Alpen, Begleiter d. Staurolith  
 200.

## D.

Datolith, Einwirk. v. Chlorammonium 696.  
 Descloizit, Aufstell. 439.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Desmin, Einwirkung v. Chlorammonium,  
 Anal. 674.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais 496.  
 Diäthylparaphenylendiamin 402.  
 Diäthylparatoluidin, salpetersaures 379.  
 Diallag v. San Pablo, Calif., Anal. 694.  
 Dibenzhydroxamsäureäthyläther, β-Mod.  
 384.  
 β-Dibenzhydroxamsäurepropylester 337.  
 4-3-5-Dibrom-4-Jodtoluol 578.  
 Dibromtetrachloräthan, symm. 454; un-  
 symmetr. 452.  
 Dibrom-p-Toluidin 95.  
 Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester  
 545.  
 Di-p-Chlorphenyl-Acetaldehyd 96.  
 Dicyantrimethylentetracarbonsäureester  
 544.  
 Dimagniumstannid, physik. Eigensch. 265.  
 Dimethylacrylsaures Kupfer 448.  
 Dimethylamingoldchlorid 344.  
 Dimethylammonium-Platinbromid 445.  
 4-3-5-Dimethylnitrotoluidin 94.  
 Dinitroanisol, 4-2-2- u. 4-3-5-, 566.  
 α-Dinitrophenyl-Metanitrobenzoat 384.  
 4-2-3-Dinitrodibrombenzol 564.  
 β-Dinitrodibrombenzol 565.  
 Dinitrobrommethankalium 385.  
 4-3-4-Dinitrochlorbenzol 565.  
 Dinitrochlortoluol 542.  
 o-p-Dinitrodiphenylamin carbonsäure 542.  
 Diopsid v. Berge Atatsch, S.-Ural, Anal.,  
 chem. Zusammens. 204.  
 — v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Nevada, Anal. 680.  
 — v. San Pablo, Calif., Anal. 694.  
 Dioptas, Aufstell. 439.  
 Dipropylcarbinolamin, salzs., Platindoppel-  
 saltz dess. 445.

Diphenyldimethylcarbamid 377.  
 Dolomit, Aufstell. d. Krystalle 409.  
 — v. Chicago 695.  
 — v. Hoboken, N. J., Habit. 693.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Domeykit, Anal. 683.  
 —, künstl. Darstell. 532; krystallogr. Unters. 545.  
 —, Argento-, künstl. Darstell. 537; krystallogr. Unters. 552.  
 —, Stibio-, künstl. Darstell. 540; Habitus 553.  
 Ducktownit v. Ducktown, Tenn. 687.  
 Dufrénoysit, Krystallformen- u. Zonenübersicht 649.

## E.

Ecgonidindibromid, salz.- u. bromwasserstoffs. 482.  
 Eis, Structur d. Eiszapfen 510.  
 — v. Feldberg i. Schwarzwalde 509.  
 Eisenerze v. Lake Superior, Vork. 687.  
 Eisenglanz a. Bosnien 304.  
 — v. Chicago 695.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 — v. Magnetberg, S.-Ural, Vork. 203.  
 — v. Paracale, Luzon 346.  
 — v. Rico Mountains, Col. 698.  
 Eisenkies v. Balia Maden, Kleinasien 345.  
 — v. Chicago 695.  
 — v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Knittelfeld, Steiermark, Habitus 317.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 — v. Lading, Kärnten 508.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 — v. Ouray, Col., Krystallf. 693.  
 — v. Paracale, Luzon 346.  
 — v. Porkura, Kis-Almas, Csetras, Fundortsfeststellung 498.  
 — v. Rico Mountains, Col. 698.  
 — a. d. Siebenbürg. Erzgeb., Habit. 308.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork., Habitus, Umwandl. 194.  
 — a. Westaustralien 303.  
 Eisenoxyd v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 Eisenpecherz v. Silberberg b. Bodenmais 495.  
 Eisenspath, Aufstell. d. Krystalle 409.  
 — v. Chicago 695.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 495.  
 Eisenrahm v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 Eisenvitriol v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 495.  
 Eläolith, Einwirk. v. Chlorammonium, Anal. 696.  
 Enargitähnliches Mineral, Anal. 303.  
 Epidot, Aufstell. d. Krystalle 357.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Magnetberg, S.-Ural, Anal., chem. Zusammens. 202.

Epidot v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 — v. d. neuen Hebriden, Pseudom. n. Plagioklas 205.  
 Erze v. Kupferberg, Schlesien, Classification d. Lagerstätten 342.  
 Essigsaures Baryum 398.

## F.

Fahlerz v. Balia Maden, Klein-Asien 345.  
 Feldspäthe, Aufstell. d. Krystalle 360, 444.  
 —, Polysynгонie 432.  
 —, Zwillingsbildung 67.  
 Feldspath, Ca-Na-, v. d. neuen Hebriden, Vork., Habitus 204.  
 Feldspathzwillinge 67.  
 Fiedlerit, Aufstell. 439.  
 Fluorammonium u. -kalium 435.  
 Fluorit v. Rico Mountains, Col. 698.  
 — v. Trumbull, Conn. 699.  
 Friesenit, Aufstell. 438.  
 Fuchsit v. Kulmburg b. St. Veit 509.

## G.

Gadolinit 527.  
 Galactonsäurelacton, l-Monochlortriacetyl 94.  
 Galenit s. Bleiglanz.  
 Galmei a. Anatolien 344.  
 Genthit a. Nevada, Vork. 680.  
 Geometrische Krystallographie, Untersuch. über d. Genauigkeitsgrenzen der Gesetze ders. 4.  
 Gersdorffit a. Nevada, Vork. 680.  
 Glaserit, Paragen. 472.  
 Glaukonit v. Lake Superior, Vork. 687.  
 Glaukophan v. San Pablo, Calif., Anal. 690.  
 Glimmer (Phlogopit), Einwirkung v. Chlorammonium, Anal. 679.  
 — a. Argentin., Vork. 305.  
 Göthit a. Bosnien, Pseudom. n. Eisenkies 304.  
 Gold, Einwirkung v. Selensäure 686.  
 — a. Bosnien, Vork. 304.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Paracale, Luzon 345.  
 — a. d. Siebenbürg. Erzgeb., Lagerstätten 306.  
 — a. Westaustralien 303.  
 Goniometerlampe, elektr. 544.  
 Granat a. d. Alpen, Begleiter d. Staurolith 200.  
 — (Hessonit) v. Barkhamsted, Conn., graphitartig. 682.  
 — v. Ducktown, Tenn., Vork., Habit. 687.  
 — v. Magnetberg, S.-Ural, Anal., chem. Zusammens. 204, 202.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. verschied. Variet., Erklär. d. opt. Anom. 495.  
 Graphische Method. z. Lösung krystallogr. Aufgaben, auf Grund sphärischer und ebener Trigonometrie 477.

Graphit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Botogolsky-goletz, Vork. als Graphit u. Graphitit, Ursprung d. Alibert'schen Graphitlagers 197, 498.  
 — a. Brasilien, monazithaltig 527.  
 — v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Lading, Kärnten 508.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 194.  
 Greenockit v. Joplin, Missouri, Anal. 681.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 Grossular v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Gymnit v. Kraubat, Steiermark, Pseudom. n. Talk 508.  
 Gyps, Aufstell. 417, 448.  
 — u. Anhydrit, Bildungsverhältn. 169.  
 — a. d. Bad Lands, S.-Dakota, Krystallf. 692.  
 — v. Chicago 695.  
 — v. Ehmen b. Fallersleben, Vork. 197.  
 — v. Rico Mountains, Col., Anal. 698.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 195.

## H.

Haarsalz v. Silberberg b. Bodenmais 195.  
 Hämatinsäureanhydrid 520.  
 Hämatinsäure-Imid 519.  
 Hämatit s. Eisenglanz.  
 Halloysit v. Rico Mountains, Col., Anal. 698.  
 Halogenide einwerthiger Metalle, Fälle v. Polymorphie 422.  
 Harrisit v. Ducktown, Tenn. 688.  
 Hartsalz, Temperatur seiner Bildung 177.  
 $\alpha$ -Hemipinäthyläthersäure 383.  
 Heptalactonessigsäure 517.  
 Hessit a. Westaustralien 303.  
 Hessonit v. Barkhamsted, Conn., graphithaltig 682.  
 Heterosit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Heulandit, Einwirk. v. Chlorammonium, Anal. 675.  
 Hexakisoktaeder v. kleinster Oberfläche b. gegebenem Inhalte 512.  
 Homilit, Aufstell. 439.  
 Hornblende, Aufstell. d. Krystalle 359.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 — v. d. neuen Hebriden, physik. Eigensch. 205.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais 196.  
 Humit, Aufstell. 439.  
 Hydrargillit, Aufstell. 439.  
 Hydrochinondiäthyläther 512.  
 Hypersthen v. d. neuen Hebriden, Vork., Habit., physikal. Eigensch. 204.

## I.

Ilmenit s. Titaneisenerz.  
 Ilvaït s. Liévril.  
 Iminoacetalononanilsäureester 518.  
 Iminoacetalononthioanilsäureester 519.

Indium, seine Krystallform u. Stellung i. periodischen System 495.  
 Inosit 327.  
 Isoamidonitrodiphenyl 843.  
 Isobuttersaures Baryum 376.  
 $\beta$ -Isobutyrylglutarsäure 517.  
 Isochinolinjodbenzylat 515.  
 Isomorphismus, Varietät Isopolysynгонie 432.  
 Isopolysynгонie 432.  
 Isotropidin-Chlormethylat, Platinat dess. 524.

## J.

Jarosit v. Rico Mountains, Col., Anal. 698.  
 p-Jodacetanilid 157.  
 Jodkalium u. Bromkalium, Mischungssuche 133.  
 — u. Chlorkalium, Mischungsvers. 133.  
 Jodsaure Salze einwerthiger Metalle 429.  
 Jodsaures Ammonium 483.  
 Jodsilber, Polymorphieverhältn. 429.  
 Jollyit v. Silberberg b. Bodenmais 196.  
 Jordanit, Krystallformen- u. Zonenübersicht 635.

## K.

Kämmererit v. Kraubat, Steiermark, Pseudom. n. Strahlstein 508.  
 Kainit, Bildung b. 250 169.  
 —, Paragenes. 172.  
 Kaliborit, künstl. Darstell. 176.  
 Kalifeldspath, Einwirk. v. Chlorammonium 697.  
 —, Zwillingsbildung 68.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Kalium-Chloride u. -Sulfate, Bildungsverhältn. 171.  
 Kalium, saur. schwefelsaur. 161 u. Misch. m. d. Ammoniumsalz 462.  
 —, saur. selensaure. 163.  
 Kaliumaluminiummalaun 49.  
 Kaliumbichromatquecksilbercyanid 483.  
 Kaliumferrocyanür 406.  
 Kaliumfluoxyuranat 339.  
 Kaliumlithiumsulfat 483.  
 Kaliumnitrat 446.  
 Kaliumosmiocyanür 406.  
 Kaliumplatidibrom- u. -chloronitrit 435, 483.  
 Kaliumplatitetrajodonitrit 435, 483.  
 Kaliumplatitribromonitrit 435, 483.  
 Kaliumrhodanid u. Mischung. m. Ammoniumrhodanid 435, 437.  
 Kaliumruthenocyanür 406.  
 Kaliumsiliciumfluorid 148.  
 Kaliumsulfat 431, 617.  
 Kalium-p-toluolthiosulfonat 380.  
 Kaliumuranylinitrat 497.  
 Kaliumzirkonfluorid 450.  
 Kalknatronfeldspath v. d. neuen Hebriden, Vork., Habitus 204.  
 Kalkspath, Aufstell. d. Krystalle 409, 467.

**Kalkspath, Mechanik d. Lösungsprocesses** 656.

- v. Chicago 695.
- v. Ducktown, Tenn. 687.
- v. Jefferson Co., Mont. 698.
- v. Kulmberg b. St. Veit 509.
- v. Monte Cristo, Wash. 698.
- a. New Jersey, Krystallf. 692, 693.
- v. Rico Mountains, Col. 698.
- a. d. Siebenbürg. Erzgeb., Habit. 808.
- v. Silberberg b. Bodenmais, Habit. 195.
- a. Westaustralien 303.

Kampher, Halogenderivate 412, 482.

Kampherderivat  $C_8H_{12}O_4$ , Silbersalz 403.

Kaolin v. Chicago 695.

Ketodilacton der  $\beta$ -Benzoylglutarsäure 517.

Keweenawit, künstl. Darstell. 535.

— v. Keweenaw Co., Michigan, Anal. 683.

Kieselwolframsaure Salz, Ce- u. Di-Salz 446.

Kieselzinkerz v. Balia Maden, Kleinasien 315.

Kieserit, Aufstell. 439.

—, Paragenes. 472.

Klinochlor v. Celebes, Begleiter d. Krokydolith 204.

Klinohumit, Aufstell. 439.

Klinopyroxen i. Meteorstein v. Zavid 320.

— v. d. neuen Hebriden, Habitus 204.

Korund v. Barkhamsted, Conn., Vork. 682.

— v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.

— a. Macon Co., N. C., Zwill., Krystallf. 684.

Kreittonit v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 195.

Krennerit a. Westaustralien 303.

Krokydolith v. Celebes, physikal. Eigensch. 204.

Krystallberechnung, Anwend. d. Methode d. kleinst. Quadrate auf dieselbe 8.

Krystallbestimmung, Formeln und graphische Methoden zu ders. auf Grund von Coordinatenwinkeln u. Miller'schen Indices 209.

—, Formeln u. graphische Methoden etc. 506.

Krystallflächen i. Zonenverbände, Entwicklung ders. 628.

Krystallisationsgesetze, allgemeinste u. d. darauf fussende eindeutige Aufstellung der Krystalle 321.

Krystallographie, geometr., Untersuch. über die Genauigkeitsgrenzen der Gesetze derselb. 4.

Krystallogr. Aufgaben, ihre Lösung mittelst graphischer Methoden, auf Grund sphärischer u. ebener Trigonometrie 177.

Krystallsystem, regul., Stereometrie d. einfachen isoaxialen Formen 227.

Krystallzonen 628.

Kupfer, Krystalloide dess., aus Kupferkies auf Holz i. Salzwasser hervorgegangen 315.

— v. Ducktown, Tenn. 687.

— v. Paracale, Luzon 315.

Kupfer v. Rico Mountains, Col. 698.

— a. Serbien 314.

— a. Westaustralien 303.

—, dimethylacrylsäures 448.

Kupferbromür u. -chlorür 431.

Kupfererze v. Cap Garonne, Frankreich 314.

Kupferglanz, Aufstell. 438.

—, künstl., physikal. Eigensch., Krystallf., Anal. 269.

Kupferjodür, Polymorphieverhältn. 431.

Kupferjodür-Jodammonium 501.

Kupferkies a. Anatolien 344.

— v. Balia Maden, Klein-Asien 315.

— v. Ducktown, Tenn. 687.

— v. Jefferson Co., Mont. 698.

— v. Kulmberg b. St. Veit 509.

— v. Monte Cristo, Wash. 698.

— v. Rico Mountains, Col. 698.

— v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 195.

Kupfersulfat 421.

Kupfervitriol, Aufstell. 417.

**L.**

Langbeinit, Bildungsverhältn. 174.

Laumontit, Einwirkung v. Chlorammonium 696.

Leonit, Aufstell. 449.

—, Paragen. 472.

Lepidolith v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.

Leuchtenbergit, Einwirkung v. Chlorammonium, Anal. 678.

Leukopyrit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.

Lieberit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.

Liébrit, Aufstell. 439.

—, Einwirk. v. Chlorammonium, Anal. 677.

Limonit s. Brauneisenerz.

Linarit, Aufstell. 439.

— v. Jefferson Co., Mont. 698.

Lithiumeisenoxalat 349.

Löllingit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.

Lösungsprocess, Mechanik dess. 656.

Löweit, Bildungsverhältn. 475.

Lupininplatinchlorid, salzsaures 378.

**M.**

Magnesit, Aufstell. d. Krystalle 409.

Magnesium-Arsenit 329.

Magnesium-Chloride u. -Sulfate, Bildungsverhältn. 171.

Magnesium-Manganchlorür 503.

Magnesiumchromat 417.

Magnesiumsulfat 417, 421.

Magnesiumvanadat 391.

Magnetisenerz a. Bosnien 304.

— v. Jefferson Co., Mont. 698.

— v. Kulmberg b. St. Veit 509.

— v. Magnetberg, S.-Ural, Vork., Habit. 203.

— v. Paracale, Luzon 316.

— v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 195.

Magnetkies i. Meteorstein v. Zavid 320.

— v. Jefferson Co., Mont. 698.

Magnetkies v. Kulmberg b. St. Velt 509.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 — v. Silberberg b. Bodenmals, Vork. 494.  
 Malachit v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Lading, Kärnten 509.  
 Malonsaures Kalium 884, saures 873.  
 Manganspath, Aufstell. d. Krystalle 409.  
 — v. Rico Mountains, Col. 698.  
 Margarodit v. Trumbull, Conn. 699.  
 Markasit v. Chicago 695.  
 Martit v. Magnetberg, S.-Ural, aus Magnetit 203.  
 Meerschäum v. Eskischebir, Anatolien, Vork. 342.  
 Mejonit, Pseudo-, v. Ladstadt, Schwarzwald, physik. Eigensch. 207.  
 Melaconit v. Ducktown, Tenn. 688.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 Melanit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Melanochalzit v. Bisbee, Arizona, Vork., Anal. 683.  
 Metallide 264.  
 Meteorit v. Adamire, Lyon Co., Kans., Anal. 699.  
 — v. Casas Grandes 699.  
 — v. N'Goureyima, Sudan 207.  
 — v. Zavid 320.  
 $\gamma$ -Methyläthylbromparaconsäure 369.  
 Methylammoniumkupferchlorid 482.  
 Methylanilincadmiumbromid 444, 482.  
 $\alpha$ -Methyl-o-oxyphenylcrotonsäure 386.  
 Miargyrit, Aufstell. 438.  
 Mikroklin v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Mikroskop, neuer Combinationskeil zum Gebrauch am petrogr. 704.  
 Millerit v. Chicago 695.  
 Minimalablenkungen d. Lichtes durch doppeltbrechende Prismen 504.  
 Mohawk-Whitneyit, Anal. 684.  
 Mohawkit, Anal. 683.  
 —, künstl. Darstell. 535, krystallogr. Unters. 553.  
 Mohawkit-Algodonit, Anal. 684.  
 Molybdänglanz v. d. Black Hills, S.-Dakota 693.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 Monazit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Monazit i. Eisenerz u. i. Graphit v. Espirito Santo, Brasilien 527.  
 — a. Idaho, Vork. 679.  
 l-Monochlortriäcetyl-Galactonsäurelacton 94.  
 $\alpha$ -Mononitropyrimethylketon 351.  
 Muscovit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.

## N.

Natrium, aconsaures 404.  
 Natriumaluminiumammoniumoxalat 332.  
 Natriumdiamid, physikal. Eigensch. 265.  
 Natrium-Kalium, traubensaures 334.

Natrium- $\beta$ -metabromorthonitrobenzoat 378.  
 Natrium, o-nitrophenylzimmtsaures 443.  
 — saures unterphosphors. 404.  
 Natrium-Thallium u. -Rubidium, inact. weinsaures 336.  
 Natrium, p-xyloisulfonsaures 98.  
 Nephelin, Aufstell. 467.  
 — v. Vulkan Etinde, Kamerun, Vork., krystallogr.-opt. Eigensch. 499.  
 Nickeleisen i. Meteorit v. N'Goureyima, Sudan, Anal. 208.  
 Nickeleisen i. Meteorstein v. Zavid 320.  
 Nitrate einwerthiger Metalle, Polymorphie 439.  
 p-Nitrophenetol 93.  
 o-Nitrophenylzimmtsaures Natrium 443.  
 Nitrosorutheniumdiammoniumsulfat 385.  
 4-4-3-Nitrotoluidin 565.  
 Nitrotoluidine 89.

## O.

Oligoklas, Einwirkung v. Chlorammonium 697.  
 Olivenit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Olivin, Einwirk. v. Chlorammonium 697.  
 — i. Meteorit v. Admire, Anal. 699.  
 — i. Meteorstein v. Zavid 320.  
 — v. d. neuen Hebriden, Habitus 205.  
 — v. d. Rhön, Vork., Habit. 304.  
 Opal a. Anatolien 344.  
 Optische Bestimmung d. Erze 302.  
 Orthoklas s. Kalifeldspath.  
 Oxalat  $Al_2(C_2O_4)_3Na_3NH_4$ , 7aq. 332.  
 Oxydimethylnaphtol 393.  
 $\alpha'$ -Oxy- $\alpha,\beta'$ -Lutidin 544.  
 Oxyaphthoesäuremethyläther 388.

## P.

Palladium v. d. Südküste d. Schwarzen Meeres 700.  
 Pandemit a. Anatolien 343.  
 Paranitrodibrompropionsäure-Aethyläther 371.  
 Pentabromäthan 504.  
 Pentabromtoluol 95.  
 Pentanatriumdisubphosphat 329.  
 Perbromäthan 458.  
 Perchloräthan 454.  
 Petalit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Petzit a. Westaustralien, Vork., Anal. 302.  
 p-Phenolsulfonsaures Kali + 4 Mol. Flusssäure 521.  
 Phenyl-(4)-Bichlor-(3,5)-Pyrroldiazol 449.  
 p-Phenylendicarbylamin 542.  
 a-b-Phenylmenthylsulfoharnstoff 444.  
 Phenylmethyluracil 549.  
 Phenylpseudothiohydantoin, labil. u. stabil. 686.  
 Phillipsit a. d. Duppauer Gebirge 499.  
 — v. d. Rhön, Habitus 304.

Phlogopit, Einwirk. v. Chlorammonium, Anal. 679.  
 Picotit v. d. Rhön, Habit. 304.  
 Piezoelektricität der Krystalle, geometr. Beitrag 192.  
 Pikrinsäure 444.  
 Pinlt v. Silberberg b. Bodenmais 196.  
 Pinnoit, künstl. Darst. 176.  
 Plagioklas v. d. neuen Hebriden, Umwändl. i. Epidot 205.  
 Plagioklase i. Meteorstein v. Zavid 320.  
 Platin, geolog. Verhältn. u. Verbreitung dess. u. d. begleitend. Metalle 699.  
 Plumbocalcit a. S. Luis, Argentin. 305.  
 Pollucit, Einwirk. v. Chlorammonium, Anal. 695.  
 Polybasit v. Rico Mountains, Col. 698.  
 Polymorphe Körper 410.  
 Prochlorit v. San Pablo, Calif., Anal. 690.  
 Prolectit, Aufstell. 439.  
 Pseudomejonit a. d. Schwarzwalde, physikal. Eigensch. 207.  
 Pyridinchloroplatinat 396.  
 Pyrit s. Eisenkies.  
 Pyrocatechin 563.  
 Pyrolusit v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Pyromorphit a. Calif., Vork. 679.  
 Pyrrhotin s. Magnetkies.

## Q.

Quarz v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — a. Bosnien 304.  
 — v. Butte, Mont., Vork. 689.  
 — v. Chicago 695.  
 — v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Hancock, Mich., Krystallf. 693.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 — v. Rico Mountains, Col. 698.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork., Habitus 195.  
 — a. Westaustralien 303.

## R.

Rahtit v. Ducktown, Tenn. 688.  
 Realgar v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 Reciproke Salzpaare 494.  
 Reguläres System, Stereometrie d. einfach. isoaxialen Formen 507.  
 Reichardt, Paragen. 172.  
 Rhodanammonium 435.  
 Rhodankalium 436.  
 Rhodiumalaune 513.  
 Rhodiumammoniumalaun 513.  
 Rhodiumcäsiumalaun 513.  
 Rhodiumkaliumalaun 513.  
 Rhodiumrubidiumalaun 513.  
 Rhodiumthalliumalaun 513.  
 Rhodochrosit s. Manganspath.  
 Riebeckit, Einwirk. v. Chlorammonium, Anal. 677.

Roselith, Aufstell. 439.  
 Rothkupfererz v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Lading, Kärnten 509.  
 Rowlandit 527.  
 Rubidium, Bezieh. znm Kalium resp. Cäsium 496.  
 Rubidiumnitrat 446.  
 Rubidiumsiliciumfluorid 449.  
 Rubidiumsulfat 647.  
 Rubidiumuranylnitrat 497.  
 Rutil, Aufstell. d. Krystallf. 420, 467.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 — v. Lading, Kärnten 508.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais 495.

## S.

Salicylsäure 390.  
 Salicylsulfonsaures Kali + 4 Mol. Flusssäure 521.  
 Salzablagerungen, ocean., Bildungsverhältn. 469.  
 Salzpaare, reciproke, Schmelzpunkte 494.  
 Salzpelitsubstanz a. d. Kalahari, Vork., Anal. 197.  
 Sandsteinkrystalle, Anal. 684.  
 Saures schwefelsaures Ammonium u. Kalium u. Mischung ders. 458.  
 Saures selens. Ammonium u. -Kalium 463.  
 Saures Thallsulfat 462.  
 Scheelit, Bildung 492.  
 — v. d. Black Hills, Süd-Dakota 688, 695.  
 — v. Trumbull, Conn., Vork., Habit. 698.  
 — a. Westaustralien 303.  
 Schönit, Paragen. 172.  
 Schreibersit i. Meteorit v. Casas Grandes, Anal. 699.  
 — i. Meteoreisen v. N'Goureyima, Sudan 208.  
 Schwefel v. Chicago 695.  
 — v. Ducktown, Tenn. 688.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 494.  
 Schwefelsaures Ammonium, normales, u. d. Stellung d. Ammoniums in d. Alkalireihe 602.  
 Schwerspath, Aufstell. 467.  
 — v. Basin, Montana, Krystallf. 692.  
 — v. d. Black Hills, Süd-Dakota 688, 695.  
 — v. Kulmburg b. St. Veit 509.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Habitus 495.  
 Seligmannit v. Binnenthal, Vork., Mess., Eigensch. 488.  
 Semi-Whitneyit, Anal. 684.  
 Serpentin, Einwirkung v. Chlorammonium, Anal. 678.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Kraubat, Steiermark, Pseudom. n. Talk 508.  
 Siderit s. Eisenspath.  
 Silber v. Jefferson Co., Mont. 698.

- Silber v. Rico Mountains, Col. 698.  
 Silber-Analcim, Darstell., Anal. 684.  
 Silber-Chabasit, Darst., Anal. 684.  
 Silberglanz (Akanthit), Aufstell. 438.  
 Silbernitrat u. Bernsteinsäurenitril, ternäre Verbindung  $AgNO_3 + 2C_2H_4(CN)_2 + H_2O$  98.  
 Silicat, Al-, v. Lading, Kärnten, durch Cu grün gefärbt 508.  
 Silicate, Einwirkung v. Chlorammonium auf sie 674, 695.  
 Siliciumfluorwasserstoffsäure, Ammonium-, Kalium- u. Rubidiums Salze 447.  
 Skorodit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Smirgel a. Anatolien 343.  
 Smithsonit s. Zinkspat.  
 Sodalith, Einwirk. v. Chlorammonium, Anal. 697.  
 Sperryolith v. Ontario, Krystallogr. 58.  
 Spessartin v. Silberberg b. Bodenmais 496.  
 Sphalerit s. Zinkblende.  
 Sphen s. Titanit.  
 Spinell, Zink-, v. Silberberg b. Bodenmais, Entstehung 496.  
 Spodumen v. d. Black-Hills, S.-Dakota 695.  
 Staurolith a. d. Adamellogruppe, Vork., Habitus 499.  
 — a. d. Alpen, Krystallf., Vork., Einschlüsse 200.  
 Steinmarkähnliche Massen v. Silberberg b. Bodenmais 496.  
 Steinsalz v. Hundskopf b. Bernhardshall, Vork. 497.  
 Stephanit, Aufstell. d. Krystalle 355, 467.  
 — v. Rico Mountains, Col. 698.  
 Stereographische Camera 99.  
 Stereometrie d. einfachen isoaxialen Formen d. regulären Systems 227, 507.  
 Stibiodomeykitt, künstl. Darstell. 540, Habitus 553.  
 Stilbit s. Desmin.  
 Stofftit v. d. Insel Mona = Brushit.  
 Stolzit, Darstell. 492.  
 Strahlstein v. Kraubat, Steiermark, umgewand. i. Kämmererit 508.  
 Strontiumplatonitrit 444.  
 Sylvanit a. Westaustralien, Vork., Anal. 303.  
 Sylvin, Paragen. 472.  
 Synthese u. Aufschliessen v. Mineralien durch doppelte Umsetzung 494.
- T.**
- Tänit i. Meteorit v. Casas Grandes, Anal. 699.  
 — a. d. Meteoreis. v. Kenton Co., Anal. 699.  
 Talk v. Kraubat, Steiermark, Pseudom. 508.  
 — v. San Pablo, Calif., Anal. 690.  
 Tantalit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Tellurgoldsilberverbindungen a. Westaustralien, Vork., Anal. 302.  
 Telluride des Goldes, Erörterung d. Zusammens. 686.  
 Tellursäure, Dimorphie 499.  
 Terpenylsäureäthyläther 389.  
 Tetraäthylammoniumquecksilberchlorid 397.  
 Tetrachloracetonecyanhydrin 400.  
 Tetradymit v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Thalénit, Kritik seiner Formel 526.  
 Thalliumchlorür 434.  
 Thalliumhyposulfat 335.  
 Thalliumjodür, Polymorphieverhältn. 430.  
 Thalliumnitrat 446.  
 Thallionitrat, Polymorphie 442.  
 Thalliosulfat, saures 462.  
 Thenardit, Paragen. 472.  
 Thiocyanate, isom. Tripel- v. Cs, Ag, Ba, Cu, Sr 403.  
 Thiophenylmethyluracil 549.  
 Thomsonit, Einwirkung v. Chlorammonium, Anal. 676.  
 Thoneisenstein v. Kraubat, Obersteiermark 347.  
 Thraulit v. Silberberg b. Bodenmais 496.  
 Titaneisenerz v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — a. Bosnien 304.  
 Titanit, künstl., Darstell., Eigensch. 266.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Lading, Kärnten 508.  
 Tolan 482.  
 Toluidin, Dibrom-p- 95.  
 Toluol, Pentabrom 95.  
 o-Toluolsulfonsaures Kali + 1 Mol. Flusssäure 520.  
 Topas, Aufstell. 439.  
 — v. Trumbull, Conn. 699.  
 Topazolith v. Silberberg b. Bodenmais 496.  
 Transporteur zur Bestimm. d. Indices d. Krystallflächen 494.  
 Traubensaures Natrium-Kalium 334.  
 Tremolit v. San Pablo, Calif., Anal. 690.  
 Tribrommesitylen 387.  
 Tribromtoluole 569.  
 Tri-p-Chlorphenylmethan 96.  
 Tridymit, Aufstell. 439.  
 — v. d. neuen Hebriden 204.  
 2-4-6-Trinitrobenzoesäure-Methylnitramid + Benzol 284.  
 Triphenylcarbinoläther 512.  
 Triphenylessigsäure 342.  
 Tripel-Thiocyanate 403.  
 Triphylin v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Triplit v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 Troilit i. Meteorit v. Casas Grandes, Anal. 699.  
 — i. Meteoreisen v. N'Goureyima, Sudan 208.  
 Tropidinchlormethylat, Platinat dess. 522.  
 Tropinchlorhydrat, Platindoppelsalz 344, 374.  
 Tropinplatinchlorid 343.  
 Turmalin v. d. Alexandria Bay, N.Y., Vork. 687.  
 — a. d. Alpen, Begleiter d. Staurolith 200.  
 — v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Butte, Mont., Vork. 689.  
 — a. Georgia, Vork., Habitus 686.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Kulmberg b. St. Veit 509.



## U.

Unterphosphorsaures Natrium, saures 404.  
 Unterschwefeligs saures Calcium 26.  
 Uranophan a. Georgia, Anal. 680.  
 Uranverbindung v. d. Zusammensetzung  
 $5KF \cdot 2UO_2F_2$  339.

## V.

Valentinit, Aufstell. 439.  
 Vanadinit a. Westaustralien 303.  
 Vanadinmineralien a. S. Luis, Argentin. 305.  
 Vanadinsaures Baryum 394.  
 Verbindung  $C_{19}H_{13}N$  875.  
 Vesuvian a. Montana, Krystallf. 692.  
 — a. d. Pacific-Staaten, Anal. 680.  
 Vitriolocker v. Silberberg b. Bodenmais 195.  
 Vivianit a. Calif. 679.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Krystallf.  
 195.

## W.

Waluewit s. Xanthophyllit.  
 Weinsaures Alkaloid aus *Lupinus albus*  
 405.  
 Weinsaures Natrium-Thallium u. Rubidium,  
 inactives 386.  
 Weissbleierz v. Butte, Mont., u. Phoenixville,  
 Penn., Krystallf. 692.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. Kulmberg b. St. Veit 509.  
 — v. Val d'Anniviers, Wallis 200.  
 Whitneyit, Semi-, Anal. 684.  
 Willemit, Aufstell. 439.  
 Wismuth v. d. Black Hills, S.-Dakota 695.  
 — a. Westaustralien 303.  
 Wismuthspath a. S. Luis, Argentin. 305.  
 Wolframit v. d. Black-Hills, Süd-Dakota,  
 Anal. 688, 695.  
 — v. Trumbull, Conn., Vork., Habit. 699.  
 Wollastonit, Einwirkung v. Chlorammonium,  
 Anal. 696.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 Wulfenit, Darst. 192.  
 — a. S. Luis, Argentin. 305.  
 — v. Val d'Anniviers, Wallis, Vork., Habit.  
 200.

## X.

Xanthokon, Aufstell. 439.  
 Xanthophyllit (Waluewit), Einwirk. v. Chlorammonium 697.  
 p-Xylenol 92.  
 p-Xyloisulfonsaures Natrium 92.

## Y.

Yttrialith, chem. Zusammens., Anal. 526.

## Z.

Zinkarsenid  $Zn_2As$ , künstl. Darstell. 543.  
 Zinkblende a. Anatolien 344.  
 — v. Balia Maden, Klein-Asien 345.  
 — v. Chicago 695.  
 — v. Ducktown, Tenn. 687.  
 — v. Jofferson Co., Mont. 698.  
 — v. Kulmberg b. St. Veit 509.  
 — v. North Arkansas, Anal. 688.  
 — v. Monte Cristo, Wash. 698.  
 — v. Rico Mountains, Col. 698.  
 — v. Silberberg b. Bodenmais, Vork. 194.  
 — a. Westaustralien 303.  
 Zinkblüthe v. Kulmberg b. St. Veit 509.  
 Zinkerze a. Kärnten 346.  
 Zinkfluoxyvanadat 374.  
 Zinkphosphat, saures 895.  
 Zinkspath, Aufstell. d. Krystalle 409.  
 — v. Balia Maden, Klein-Asien 345.  
 — v. Jefferson Co., Mont. 698.  
 — v. North Arkansas, Anal. 688.  
 Zinkspinell v. Silberberg b. Bodenmais,  
 Entstehung 196.  
 Zinnerz v. Silberberg b. Bodenmais, Vork.  
 195.  
 Zinnober a. Anatolien, Vork. 348.  
 Zirkon v. d. Black-Hills, S.-Dakota 695.  
 — v. Paracale, Luzon, Habit. 346.  
 Zirkonerde im Euxenit v. Brevig, Anal. 544.  
 Zirkonfluorwasserstoffsäure, Ammonium-  
 u. Kaliumsalze 147.  
 Zoisit v. Ducktown, Tenn. 687.  
 Zwillingsbildung 67.

## Berichtigungen und Zusätze.

## Zum 32. Bande.

Seite 245 Zeile 14 v. o. lies: »390 34'« statt »390 40'«.

## Zum 33. Bande.

Seite 658 Zeile 8 v. u. lies: »S. Weidman« statt »S. Weidmann«.

## Zum 35. Bande.

Seite 458 Zeile 3 v. u. lies: »440<sup>0</sup> und 30<sup>0</sup> ca.« statt »600«.

## Zum 36. Bande.

Seite 252 Zeile 4 v. u. lies: »Folyóirat« statt »Felyóirac«.

- 544 - 24 v. o. - »2) triklin, 3) monoklin« statt »2) monoklin, 3) triklin«.

## Zum 37. Bande.

Taf. V, Fig. 4 oben neben 004 lies: »108« statt »100«.

Seite 330 Zeile 16 v. o. lies: »(805)« statt »(803)«.

- 456 - 8 v. o. - »V. v. Lang« statt »G. v. Lang«.

- 545 - 8 v. u. - »native iron sulphates from Chili«.

- 545 - 8 v. u. und Seite 546 Zeile 2 v. o. lies: »Mackintosh« statt  
»Makintosh«.

- 565 - 47 und 20 v. o. und Seite 573 Zeile 2 v. u. lies: »São« statt »Saõ«.

- 573 - 24 v. o. lies: »O. A. Derby« statt »O. H. Derby«.

- 646 - 40 v. u. - »Li<sub>2</sub>O« statt »LiO«.

## Zum 38. Bande.

Seite 346 Zeile 13 v. o. F. Sussmann ... ergänze: »Inaug.-Diss. d. Univ. Würzburg«.

- 439 - 14 v. o. lies: »25.0.24.24« statt »5.0.24.24«.

- 440 - 2 v. u. - »mineralgenetischen« statt »mineralogischen«.

- 474 Beispiel 42 lies: »4 : 4·(46)« statt »4(46) : 2«.

- 475 - 48 - »2p<sub>2</sub> : p<sub>1</sub> + p<sub>3</sub> ...« statt »2p<sub>2</sub> : —p<sub>1</sub> + p<sub>3</sub> ...«.

- 479 - 40 - »7 : 4« statt »4 : 7«.

- 479 - 44 - » $\frac{4}{2}$ « statt » $\frac{4}{8}$ «.

- 480 - 51 - »3 : 5« statt »2 : 5«.

- 480 - 53 - » $\frac{0}{2}$ « statt » $\frac{0}{3}$ «.

- 482 - 83 - »6« statt »+6«.

- 482 - 84 - »8 : 4« statt »6 : 7«.

- 486 Zeile 10 v. u. lies: »ditrigonal« statt »hexagonal«.

Taf. VI ist der Punkt für 84 unrichtig angegeben.

- VII lies: »44« statt »44 = 86«.

- VII von den zwei mit Nr. 47 bezeichneten Punkten ist nur der obere richtig, der untere zu streichen.

Seite 527 Zeile 7 lies: »(R'''O)'« statt »(R'''O)«.

- 528 - 43 - »R. A. A. Johnston« statt »K. A. A. Johnston«.

## Mittheilung der Redaction.

Bezugnehmend auf das 1887 erschienene Circular an die Leser und Mitarbeiter der Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie (von welchem noch einzelne Exemplare auf Wunsch zur Verfügung stehen) bittet Unterzeichneter, bei den zur Publication bestimmten Zusendungen das Folgende zu beachten.

Die in deutscher Sprache eingehenden Manuscripte gelangen thunlichst in der Reihenfolge des Einlaufs zum Druck. Von englischen oder französischen Manuscripten kann auf Wunsch des Autors durch die Redaction eine Uebersetzung besorgt werden, doch bedingt dies natürlich eine Verzögerung der Publication. Keine Aufnahme finden Abhandlungen, welche anderswo in deutscher Sprache erschienen sind oder erscheinen werden, sowie solche, welche den Charakter von »vorläufigen Mittheilungen« besitzen.

Das zu den Manuscripten benutzte Papier ist nur einseitig zu beschreiben.

Die Manuscripte sind gut leserlich zu schreiben und auf die Anordnung von Tabellen, Formeln u. dergl. die grösstmögliche Sorgfalt zu verwenden (die erheblichen Correcturkosten, welche Aenderungen im Arrangement solcher Theile des Satzes erfordern, fallen, wenn sie durch Undeutlichkeit des Manuscriptes verursacht werden, ebenso wie diejenigen grösserer nachträglicher Einschaltungen, dem Autor zur Last). Als Symbole der Krystallformen dienen die Miller'schen mit der Reihenfolge der Axen nach Weiss. Die anzugebenden Winkel sind die der Normalen der Flächen. Citate sind immer möglichst vollständig zu geben, d. h. ausser dem Titel des betr. Journals Jahr- und Bandzahl, sowie die Seitenzahl, z. B. »Bull. soc. franç. d. min. Paris 1897, 20, 172«. Bei Arbeiten, welche seit dem Bestehen der »Zeitschrift« erschienen sind, ist stets das Citat des Referates, z. B. »Ref. diese Zeitschr. 31, 73« hinzuzufügen (in den Auszügen dürfte das letztere Citat überhaupt genügen).

Alle Figuren sind auf besonderen Blättern beizulegen und zwar jede Figur auf einem eigenen Blatte. Die Zeichnungen sind mit feinem Bleistift auf glattem Papier auszuführen und sollen auch die benutzten Hülfslinien enthalten, da diese dem Lithographen die Controle der Richtigkeit der Ausführung und der Orientirung der Copie wesentlich erleichtern. Undeutliche Stellen der Zeichnung sind durch beigegebene Skizzen in grösserem Maassstabe zu erklären. Figuren, welche in photographischer Reproduction zur Herstellung von Textclichés benutzt werden sollen, können (mit Ausnahme der Buchstaben, welche jedenfalls nur mit Bleistift einzutragen sind) mit

tiefschwarzer Tusche ausgezogen werden, doch ist darauf zu achten, dass die Randlinien der Krystallformen um ca.  $\frac{1}{4}$  feiner und die punktirten hinteren Kanten noch schwächer gehalten werden. Sind die Figuren in grösserem Maassstabe ausgeführt, so müssen behufs der photographischen Verkleinerung natürlich alle Linien im Verhältniss stärker sein. »Auszüge« können Figuren nur ausnahmsweise beigegeben werden.

Die Autoren erhalten von ihren Originalmittheilungen 50 Separatabzüge gratis, eine grössere Zahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird gebeten, die Anzahl der gewünschten Sonderabzüge auf der ersten Seite des Manuscriptes zu vermerken und etwaige spätere Wünsche oder Reclamationen wegen deren Zusendung an die Verlagsbuchhandlung Wilhelm Engelmann in Leipzig, Mittelstr. 2, zu richten.

Die Correcturen sind spätestens innerhalb drei bis vier Tagen nach Empfang von dem Autor zu erledigen und (ohne Manuscript) an den Unterzeichneten zurückzusenden.

Die zum Referat an die Redaction eingesandten Separatabzüge aus anderen Zeitschriften enthalten zuweilen keine Angaben, aus denen der Ort des Erscheinens ersichtlich ist. Behufs genauer Citirung derselben in dem betreffenden Auszuge wird gebeten, den Titel, Jahrgang, Band- und Seitenzahl der Zeitschrift, in welcher sie veröffentlicht sind, auf denselben anzugeben. Arbeiten, aus denen Tabellen u. dergl. im Auszuge wiedergegeben wären, sind womöglich in zwei Exemplaren einzusenden.

München, 6. Brieffach.

Prof. P. Groth.

Fig. 2.

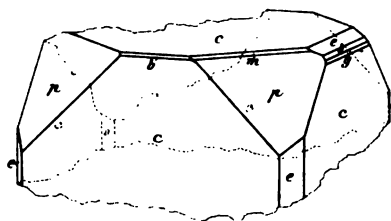


Fig. 3.

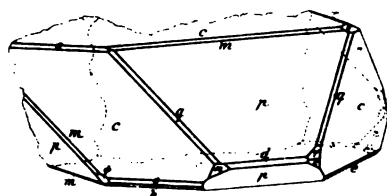


Fig. 1.

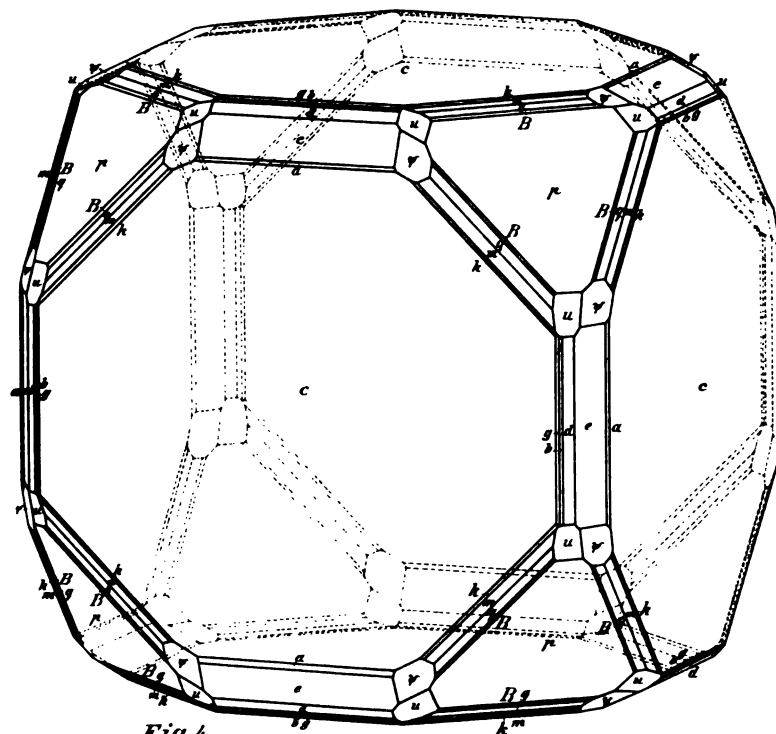


Fig. 4.

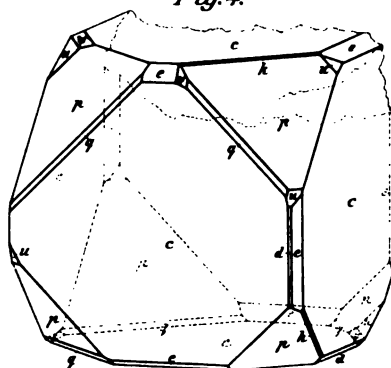
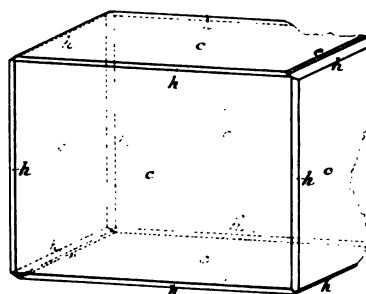


Fig. 5.



Aut. del.

Lith. Hubert K. Hier. München.



*r eine neue Camera zur stereo-  
ischen Abbildung mikroskopischer  
makroskopischer Objecte.*



1. The first part of the document is a list of the names of the persons who have been appointed to the various offices of the city of New York.

2.

3.

4.

5.

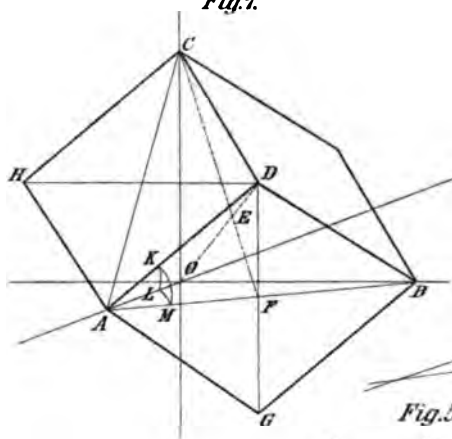
6.

7.

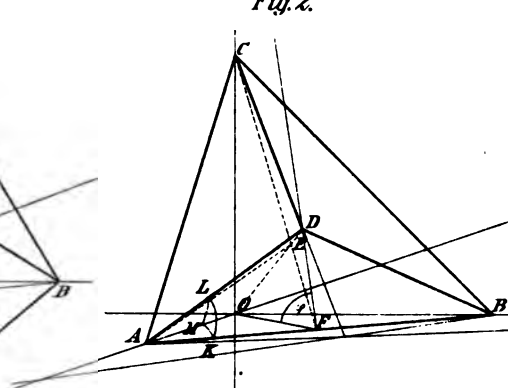
8.



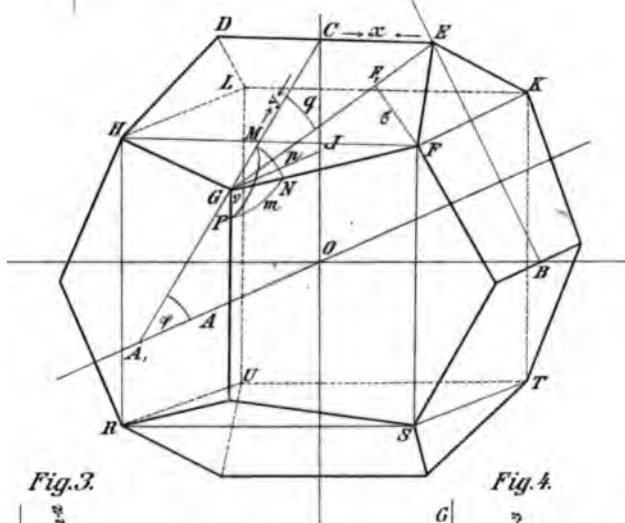
*Fig. 1.*



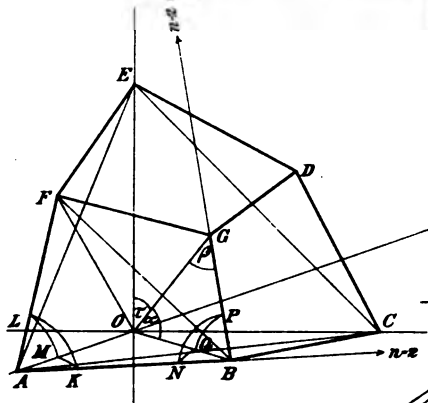
*Fig. 2.*



*Fig. 5.*



*Fig. 3.*



*Fig. 4.*

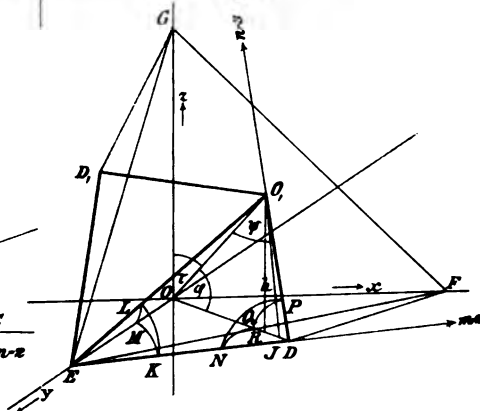




Fig.1.

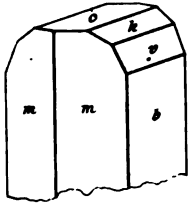


Fig.3.

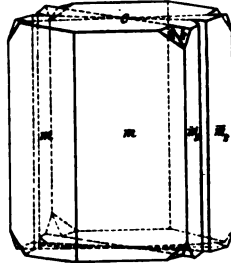


Fig.2.

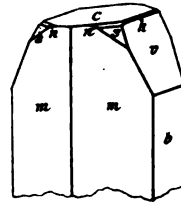


Fig.5.

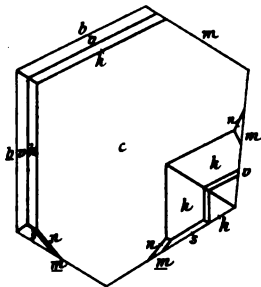


Fig.4.

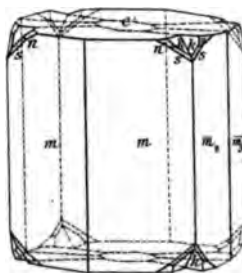


Fig.6.

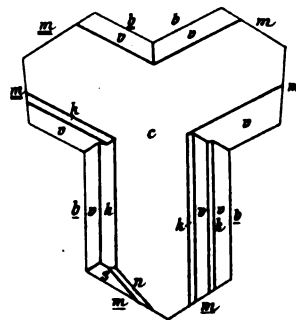


Fig.7.

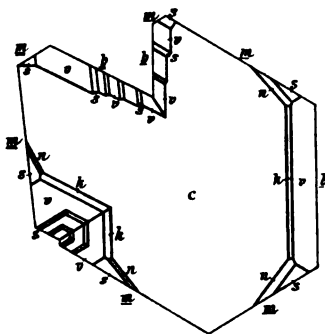


Fig.8.

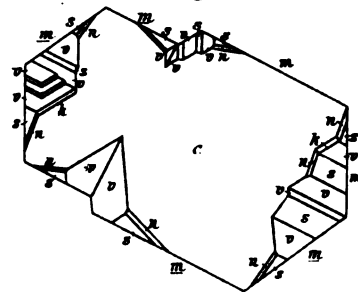


Fig.9.

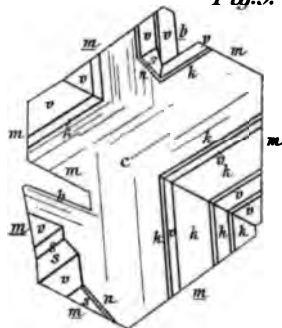
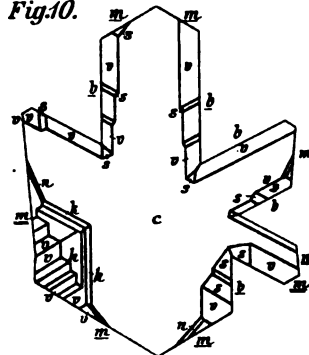


Fig.10.



Aut. del.



*Fig. 1.*



*Fig. 2.*



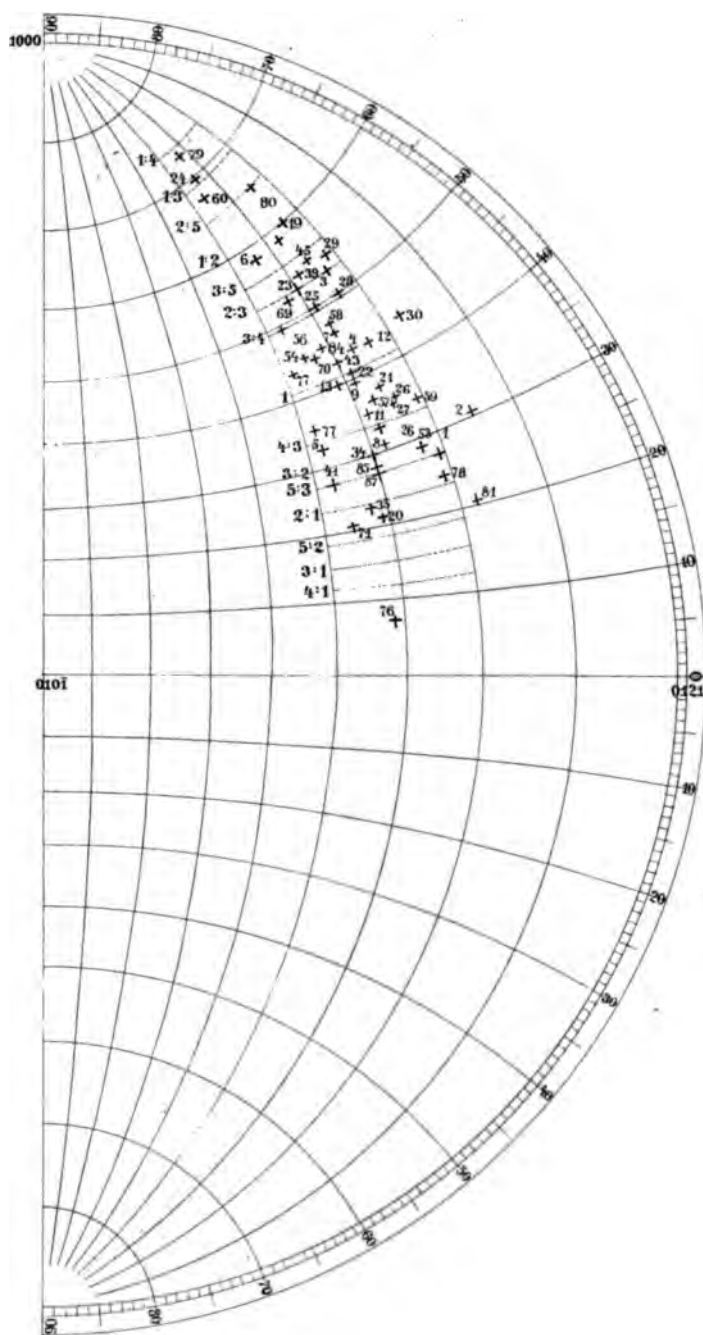
*Fig. 3.*



*Fig. 4.*

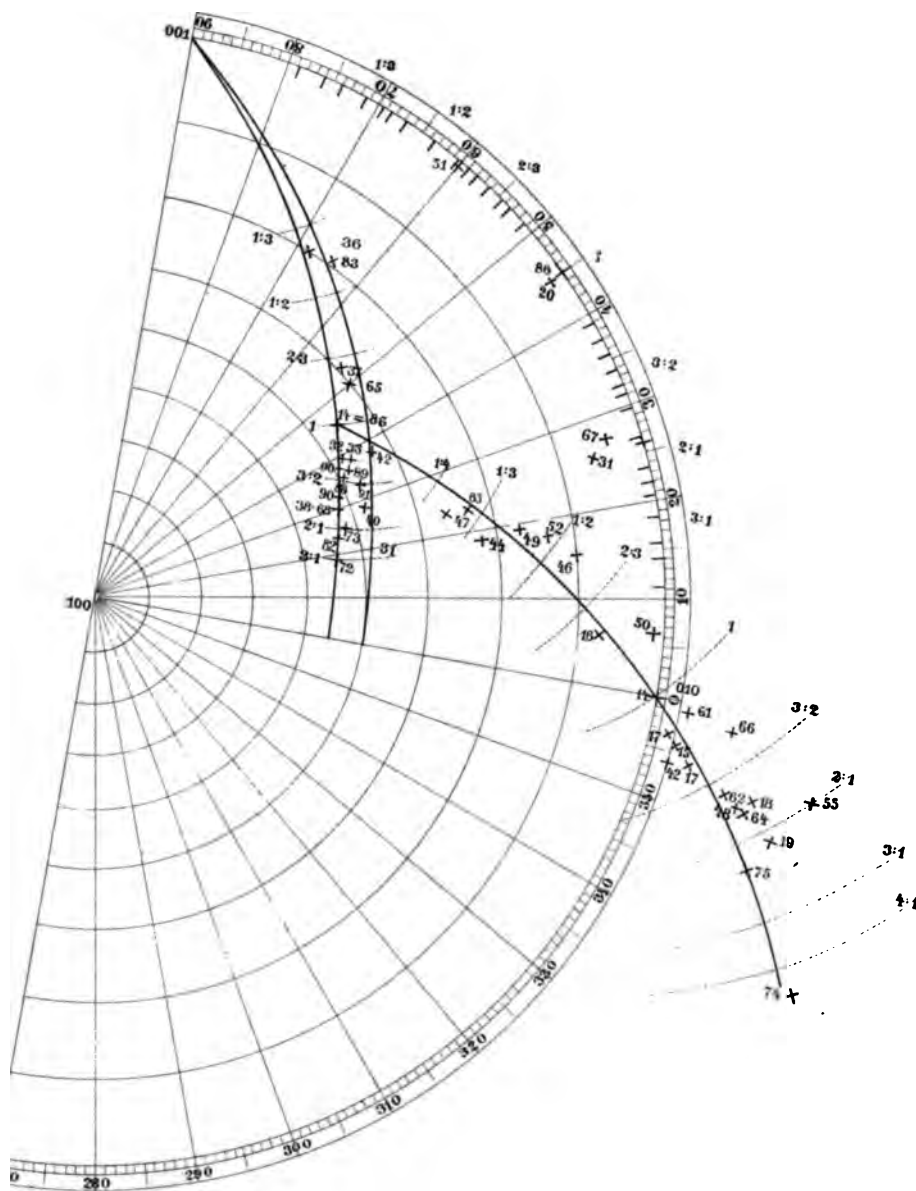








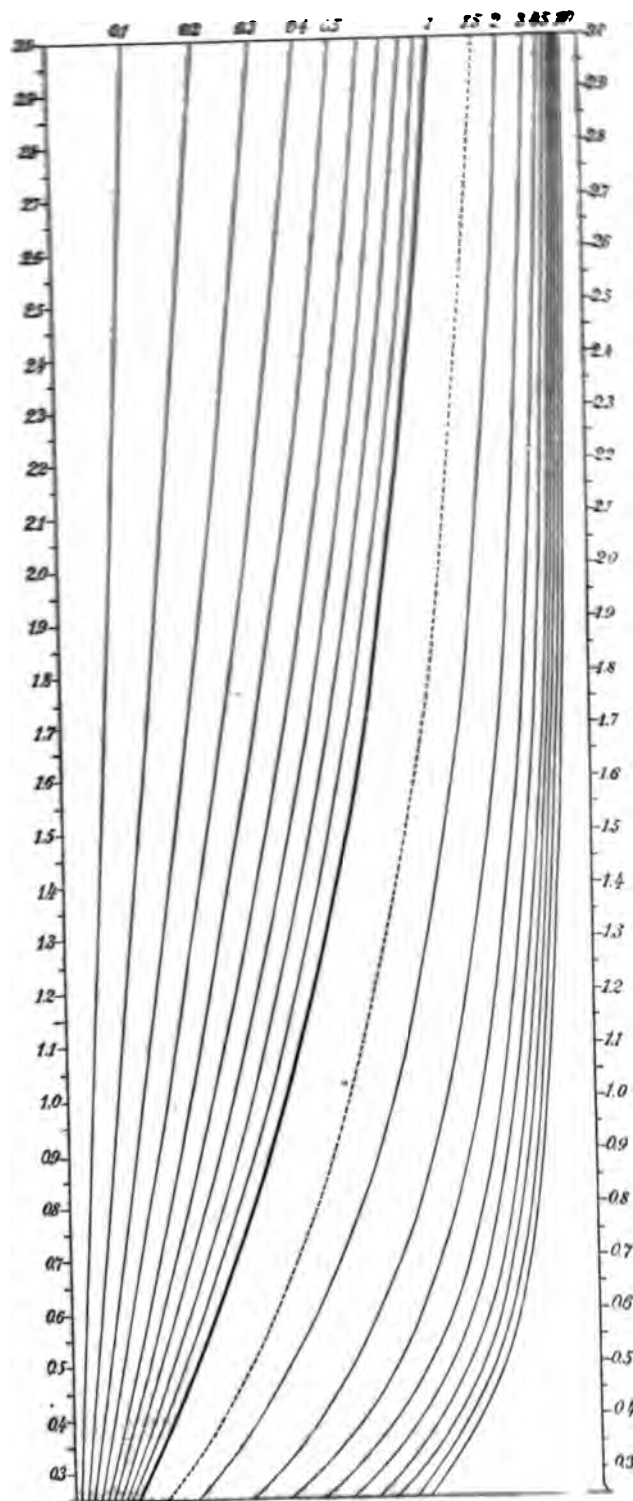






Taf. VII.

*Transporteur zur Bestimmung der Indices der Krystallflächen.*  
*Entworfen von Austin F. Rogers.*

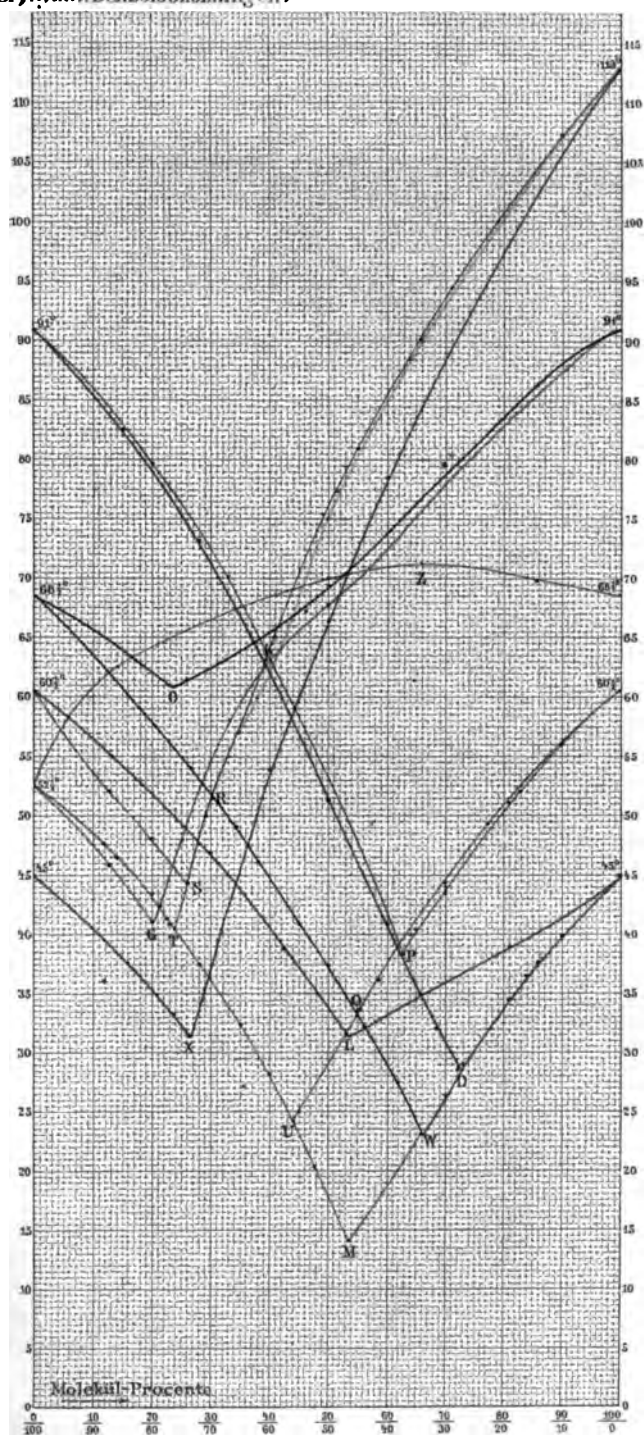


Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 38 Bd.

Verlag von Julius Springer

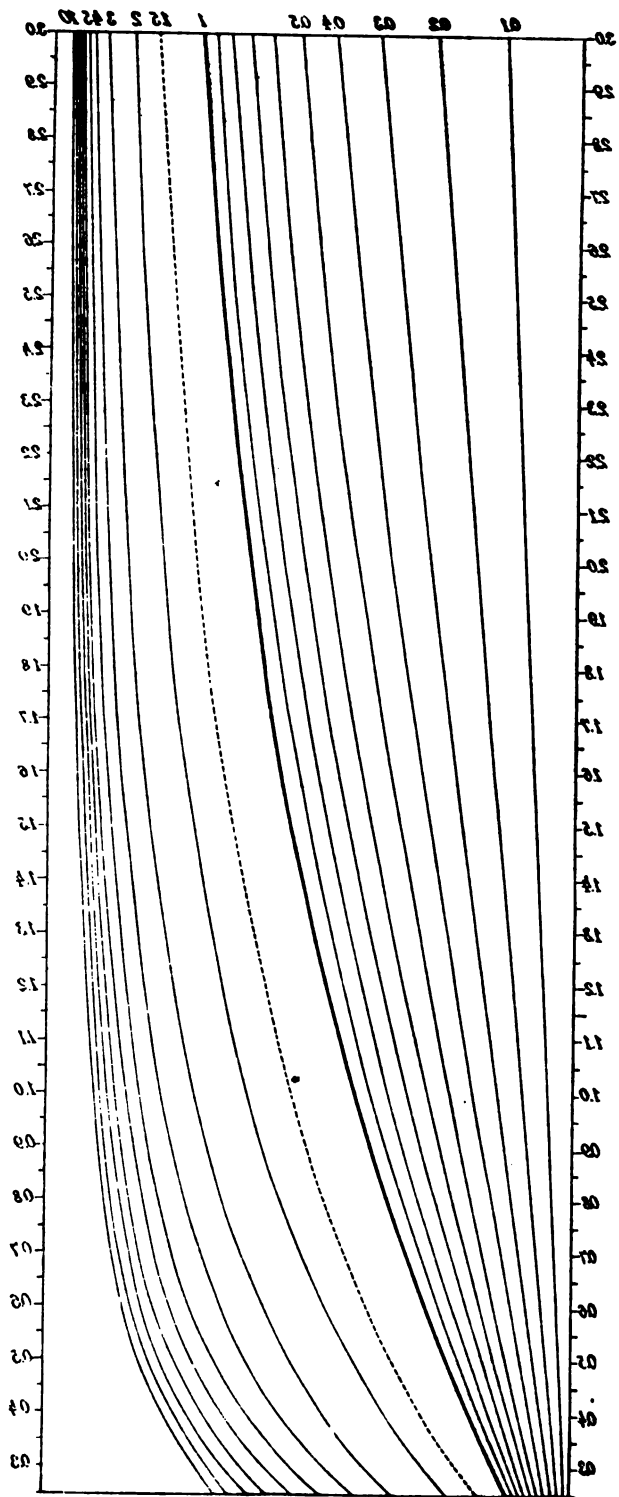


Schmelzcurven binärer Mischungen der sechs isomeren Tribromtoluole.



Tab. III

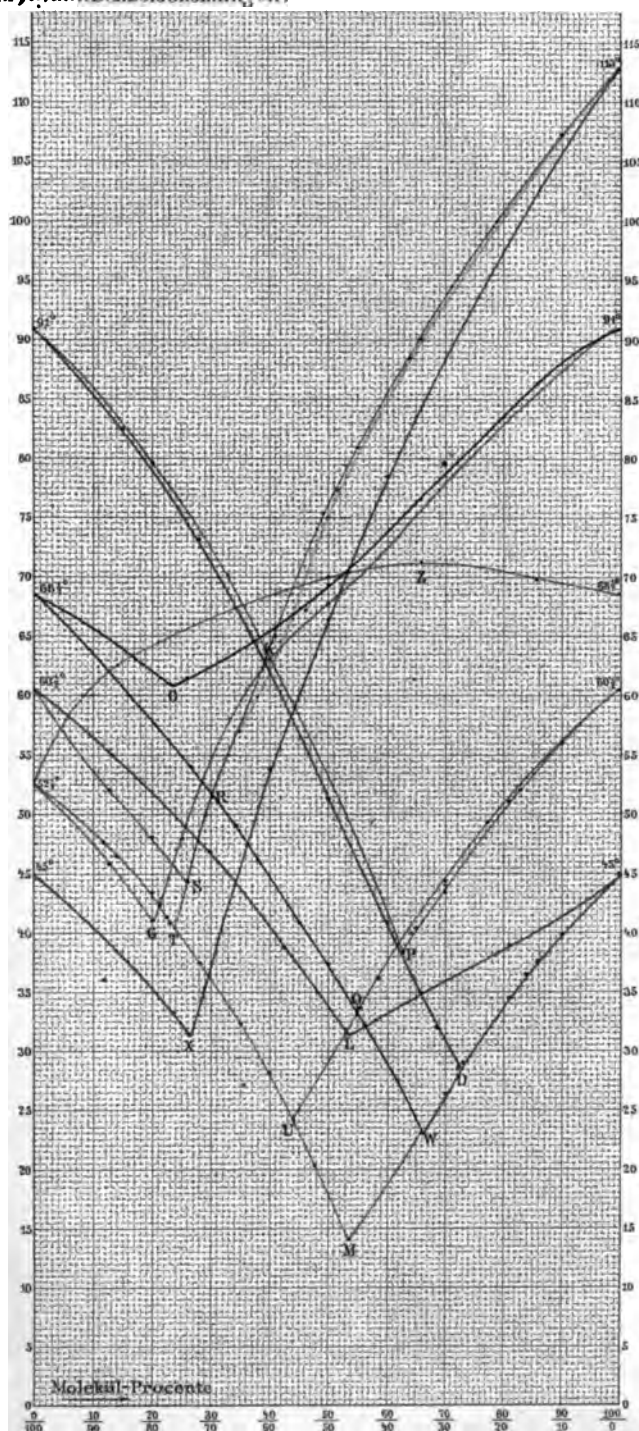
Transparenz zur Bestimmung der Anzahl der  
Einheiten von Anzahl Einheiten



Zeichnung 1. Kurven des 38. Bd.

118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

Schmelzcurven binärer Mischungen der sechs isomeren Tribromtoluole.







3-DAY

548.05 Zeitschrift für Kristallographie	
248 V. 38	
MINERALOGY	
NAME	DATE
<i>J. C. Boyd</i>	<i>5-5-62</i>

3 6105 001 161

Stanford University Libraries

STANFORD UNIVERSITY LIBRARIES  
STANFORD, CALIFORNIA  
94305

CIRCULATING



3-DAY

548.05 Zeitschrift für krisi	
248	
V. 38	
MINERALOGY	
NAME	DATE
<i>J. C. Boyd</i>	<i>5-5-62</i>
	
3 6105 001 181	

STANFORD UNIVERSITY LIBRARIES  
STANFORD, CALIFORNIA  
94305

CIRCULATING

